ANNALEN
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 76
DER GANZEN REIHE 380. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT ELF TAFELN UND
DEM BILDNIS VON F. PASCHEN

1925

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

S
4

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Ann 7d,
9E5
6.315

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 76.

Erstes Heft.

Seite
1. **Robert Döpel.** Elektromagnetische Analyse von Kanalstrahlen 1
2. **Richard Gans.** Strahlungsdiagramme ultramikroskopischer Teilchen 29
3. **J. Friese** und **E. Waetzmann.** Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. Arthur v. Hippel: „Die Theorie des Thermomikrophons". 39
4. **Gleb Wataghin.** Über einige Periodizitätseigenschaften von mechanischen Systemen und Quantentheorie 41
5. **A. Stäger.** Experimentaluntersuchungen über Kontaktelektrisierung von staub- und wolkenförmig zerteilten Körpern, speziell von Schnee als gewitterbildendem Faktor 49
6. **K. F. Herzfeld** und **K. L. Wolf.** Prüfung der klassischen Dispersionsformel an einatomigen Gasen und Dämpfen . . . 71
7. **Walther Gerlach.** Atomstrahlen. Zur Nomenklatur . . . 106

Ausgegeben im Januar 1925.

Zweites und drittes Heft.

Bildnis von **Friedrich Paschen.**
1. **W. Wien.** Über das Leuchten der Kanalstrahlen bei hohen Drucken und die Frage der Verweilzeit. (Hierzu Tafel I) . . 109
2. **K. W. Meißner.** Absorption in angeregtem Neon. (Hierzu Tafel II) 124
3. **G. v. Salis.** Die ersten Funkenspektren von Zink und Cadmium. (Hierzu Tafel III) 145
4. **Walther Gerlach.** Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld II. Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten normaler Atome unter magnetischer Kraftwirkung. (Hierzu Tafel IV und V) 163
5. **P. Gmelin.** Über einige Anwendungen von Thermoelementen in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie 198
6. **M. Born** und **J. Franck.** Bemerkungen über die Dissipation der Reaktionswärme 225

Seite

7. **Kurt Zuber.** Über die Verzögerungszeit bei der Funkenentladung 231
8. **M. v. Laue.** Bemerkung zu K. Zubers Messung der Verzögerungszeiten bei der Funkenentladung 261
9. **C. Runge.** Zum Paschen-Backeffekt 266
10. **A. Landé.** Zeemaneffekt bei Multipletts höherer Stufe . . . 273
11. **A. Sommerfeld.** Über die Intensität der Röntgenlinien . . 284
12. **Hermann Schüler.** Über Feinstrukturen im ersten Li-Funkenspektrum 292
13. **E. Fues.** Bemerkungen zum spektroskopischen Verschiebungssatz. I 299
14. **E. Back.** Über den Zeemaneffekt des Neon 317

Ausgegeben im Januar 1925.

Viertes Heft.

1. **Yü Chen Yang.** Über Messungen im Millikankondensator . 333
2. **R. Glocker und W. Frohnmayer.** Über die röntgenspektroskopische Bestimmung des Gewichtsanteiles eines Elementes in Gemengen und Verbindungen 369
3. **Irmgard Eisele.** Über die Abhängigkeit des Brechungsexponenten einiger organischer Flüssigkeiten vom Druck . . 396
4. **W. Geiss.** Dichtebestimmungen an Steinsalzkristallen . . . 403
5. **R. Berthold.** Über die photographische und ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 409
6. **Siegbert Wiesner.** Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen . 439
7. **H. J. Spanner.** Nachtrag zur Arbeit: „Über die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen“. 444

Ausgegeben im Februar 1925.

Fünftes Heft.

1. **C. H. Johansson.** Die thermische Ausdehnung einiger binären Mischkristallreihen 445
2. **H. Lange.** Eine einfache Röntgenapparatur für Kristallpulveruntersuchung nach **Seemann** und **Bohlin** zur Erreichung hoher Auflösung bei kurzer Belichtungszeit. (Hierzu Tafel VI.) 455
3. **H. Lange.** Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von **Seemann-Bohlin.** (Hierzu Tafel VII.) 476
4. **Wilhelm Busse.** Über wasserfallelektrische Trägerbildung bei reinem Wasser und Salzlösungen und über deren Oberflächenbeschaffenheit 493
5. **E. Waelsch.** Rechnung mit Polsystemen; Kristallgruppen und Kristalldynamik. (Hierzu Tafel VIII.) 534

Ausgegeben im April 1925.

Sechstes Heft.

Seite
1. **L. Janicki.** Über die Balmerserie des Wasserstoffs. (Hierzu Tafel IX.) 561
2. **K. F. Herzfeld** und **K. L. Wolf.** Berichtigung zu der Arbeit: „Prüfung der klassischen Dispersionsformel an einatomigen Gasen und Dämpfen“ 567
3. **Karl Schmidt.** Über die Bestimmung der Kompressibilität einiger organischer Flüssigkeiten 571
4. **Arthur v. Hippel.** Experimentelle Untersuchung des Thermomikrophones 590
5. **M. v. Laue.** Zum Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit (Adiabatenhypothese) 619
6. **Sophie Taubes.** Über die Bestimmung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes an Quecksilber 629

Ausgegeben im April 1925.

Siebentes Heft.

1. **E. Gehrcke** und **E. Lau.** Über das Wasserstoffspektrum. (Hierzu Tafel X) 673
2. **George Jaffé.** Zur statistischen Mechanik nicht-ergodischer Systeme 680
3. **E. Bungartz.** Beitrag zur Kenntnis des Sauerstoff- und Schwefelspektrums 709
4. **Walther Deutsch.** Spitzenentladung und elektrischer Wind. (Hierzu Tafel XI) 729
5. **Erich Marx.** Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen 737

Ausgegeben im Mai 1925.

Achtes Heft.

1. **S. Valentiner** und **M. Rössiger.** Die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung im sichtbaren Teile des Spektrums . . 785
2. **S. Wiesner.** Berichtigung 802
3. **Gregor Wentzel.** Zum Termproblem der Dublettspektren, insbesondere der Röntgenspektren 803
4. **H. Baerwald.** Elektronenreflexion in Gasen. (Untersuchung von Wasserstoff) 829
5. **Gertrud Becker.** Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung einiger organischer Flüssigkeiten 849
6. **G. Jobst.** Zur Farbentheorie kolloidaler Metallsuspensionen . 863

Ausgegeben im Mai 1925.

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	**W. Wien.**
„ II.	**K. W. Meißner.**
„ III.	**G. v. Salis.**
„ IV u. V.	**Walther Gerlach.**
„ VI u. VII.	**H. Lange.**
„ VIII.	**W. Waelsch.**
„ IX.	**L. Janicki.**
„ X.	**E. Gehrcke u. E. Lau.**
„ XI.	**Walther Deutsch.**

1925. № 1.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Elektromagnetische Analyse von Kanalstrahlen;*

*von **Robert Döpel.***

(Auszug aus der Münchener Dissertation.)

Gegenüber den Kathodenstrahlen sind die Kanalstrahlen bekanntlich insofern komplizierter, als sie deren Homogenität nicht besitzen, sondern inhomogen sind sowohl in bezug auf die Geschwindigkeiten, als auch in bezug auf die Massen. Daher ist für viele Kanalstrahlenuntersuchungen die Kenntnis der Geschwindigkeits- und Massenverteilung grundlegend. Die Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen äußert sich z. B. bei ihrem Dopplereffekt; indessen zeigen neuere Arbeiten, daß dieser kein reines Bild der wahren Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen ergibt, sondern daß sich dort noch andere Effekte überlagern, deren Klärung erst auf Grund der Kenntnis der wahren Geschwindigkeitsverteilung möglich wird. Diese Geschwindigkeitsverteilung kann mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen untersucht werden. Solche Untersuchungen sind nach den grundlegenden Messungen von W. Wien[1]), vor allem von Retschinsky[2]) systematisch an Sauerstoffkanalstrahlen ausgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wird in erster Linie die Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen des Wasserstoffs in ihrer Abhängigkeit von den Entladungs- und Gasdruckbedingungen untersucht.

Methode und Apparatur.

Zum Zwecke der Orientierung über die im Kanalstrahl vorhandenen Teilchen wurde der Strahl gleichzeitig elektrisch und magnetisch durch die beiden parallel geschalteten Felder $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ (vgl. Fig. 1) zerlegt, so daß sich auf dem Willemitschirm S die bekannten Kanalstrahlparabeln zeigten. Da einerseits über die Natur der Kanalstrahlen kein Zweifel mehr besteht und andererseits die bekanntlich starke Phosphoreszenzfähigkeit des Wasserstoffatoms eine Identifizierung desselben ohne weiteres ermöglicht, so gestattet die elektrische Ablenkung allein eine Geschwindigkeitsbestimmung der Kanalstrahlen. Die bekannten Formeln für die elektrische, bzw. magnetische Ablenkung lauten:

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**. S. 871. 1910; **39**. S. 519. 1912.

[2]) R. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**. S. 525. 1915.

$$(1a) \qquad \varepsilon = \frac{e}{m v^2} A, \qquad (1b) \quad \mu = \frac{e}{m v} B.$$

Hierbei bedeuten e die Ladung, m die Masse und v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen; A und B sind Konstanten, die sich aus den Feldstärken und Apparaturdimensionen ergeben. Teilchen, die mit gleicher Ladung dieselbe Potentialdifferenz durchlaufen haben ($m v^2 = 2 e V$) sind also nur magnetisch trennbar. Haben sie außerdem verschiedene Massen, so ist:

$$(2) \qquad \mu = \frac{C}{\sqrt{m}} \, .$$

Für Teilchen gleicher Masse und beliebiger Energie dagegen gilt:

$$(3) \qquad \mu = \frac{D}{v} \, .$$

Die empfindlichsten Indikatoren für Kanalstrahlen sind wohl Phosphoreszenzschirm und photographische Platte; beide geben jedoch durchaus kein quantitatives Bild. Auch bei der Auffängermethode kann eine Überlagerung von Sekundäreffekten die Messung trüben. Von diesen Mängeln ist die von W. Wien angegebene energetische Methode frei. Sie wurde auch bei der vorliegenden Arbeit angewandt. Die Strahlen fielen auf ein 0,7 mm breites Manganin-Konstantan-Thermoelement (Th.-E.) von geringer Kapazität, dessen Thermostrom mit einem Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometer gemessen wurde (Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil). Der Galvanometerausschlag ist dann einfach der auffallenden Energie proportional. Mit Hilfe eines Gewindes konnte das Thermoelement in dem nur magnetisch zerlegtem Strahl auf- und abbewegt werden und man erhielt auf diese Weise die Energie der Kanalstrahlteilchen als Funktion ihrer Ablenkung $E(\mu)$. Die Teilchenzahl als Funktion der Geschwindigkeit erhalten wir daraus durch folgende einfache Umrechnung:

$$E(\mu)\,d\mu = -E(v)\,dv; \tag{4}$$

aus (1b) folgt nun:

$$\frac{d\mu}{dv} = -\frac{m\mu^2}{2B}.$$

Also ist:

$$E(v) = E(\mu)\,\frac{m\mu^2}{2B}.$$

Dividieren wir schließlich die Gesamtenergie durch die des einzelnen Teilchens, so erhalten wir die Teilchenzahl:

$$N(v) = \frac{2E(v)}{m v^2} = k \cdot E(\mu)\,\mu^4. \tag{5}$$

Diese Gleichung und Gl. (3) liefern uns die Transformationen, mit denen wir aus der Stellung des Thermoelements und den dazugehörigen Galvanometerausschlag die Geschwindigkeitsverteilung der Kanalstrahlen berechnen.

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Gesamtapparatur. Das für die hinreichend genaue Analyse erforderliche Vakuum

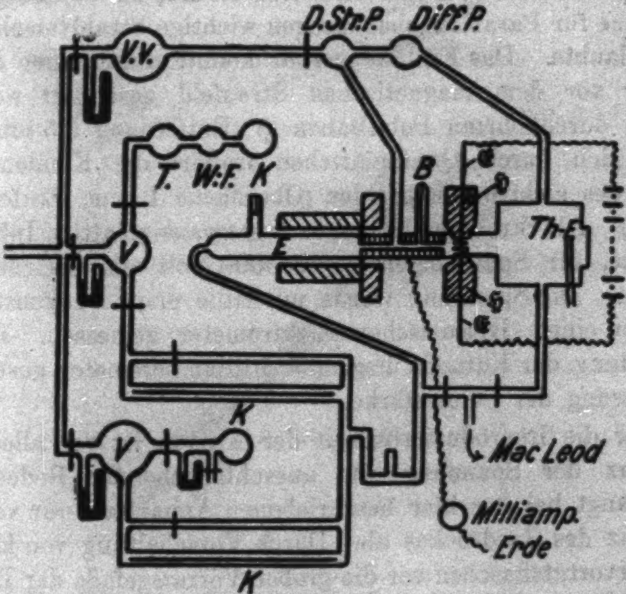


Fig. 1.

des Beobachtungsraumes wurde durch die Wiensche Durchströmungsmethode aufrecht erhalten. Durch Kapillaren *K* strömten die mit P_2O_5 getrockneten Gase dauernd aus den Vorratsgefäßen *V* in das Entladungsrohr *E* ein. Dieses wurde durch den Kanal hindurch evakuiert, so daß die Strahlen sehr bald in ein hohes Vakuum kamen und so die durch Streuung bedingten Fehler verringert wurden. Die Evakuation erfolgte durch eine Dampfstrahl- und eine Diffusionspumpe (D.-St.-P., Diff.-P.). Der Wasserstoff wurde aus H_2SO_4 und Zn entwickelt und mit NaOH und CaCl (ClO) entsäuert und roh getrocknet. Der Gasdruck konnte sowohl im Beobachtungsraum als auch im Entladungsraum gemessen werden. Um Quecksilberdämpfe zu entfernen, wurden sämtliche Zuleitungsröhren gekühlt. Die Kathode bestand aus einem Eisenzylinder (Schutz gegen das magnetische Streufeld); ihre Stirn wurde durch eine Aluminiumscheibe vor der Zerstäubung geschützt. Der Kanal verlief (aus technischen Gründen) in einen in den Eisenzylinder eingelöteten Messingzylinder [lichte Weite zwischen Stirn und Pumpenansatz (2,5 cm) 1,2 mm, auf dem übrigen Teil (9,5 cm) 1,0 mm]. Im Kanal befand sich eine Blende *B*, welche gleichzeitig eine für Parabelbeobachtungen wichtige Strahlverschmälerung erlaubte. Das Entladungsrohr konnte durch einen Eisenzylinder vor dem magnetischen Streufeld geschützt werden. An den durchbohrten Polschuhen $\mathfrak{H}$ (Entfernung 5,5 mm) befanden sich durch Quarzplättchen isoliert die Kondensatorplatten des elektrischen Feldes (Oberfläche 1 qcm, Entfernung 4,1 mm). Als Stromquelle diente eine zwanzigplattige Influenzmaschine, für Spannungen unter 3000 Volt ein Gleichstromaggregat. Die Spannung wurde mit Hilfe einer Funkenstrecke oder mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Ein in der Erdung der Kathode liegendes Milliamperemeter gestattete die Messung der Stromstärke.

Für die Reproduzierbarkeit der Kurven ist vor allem die Konstanz der Spannung von ausschlaggebender Bedeutung; diese hängt bei der hier beschriebenen Apparatur nur von der Konstanz des Gasdruckes ab. Durch Vorschaltung von kleinen Reguliervorratsflaschen vor die großen Vorratsgefäße der Durchströmungsapparatur gelang es schließlich, den Druck derart konstant zu halten, daß die Funkenstrecke während des Betriebes kaum von selbst ansprach.

Ergebnisse.

1. Massenspektrogramme des Wasserstoffkanalstrahls.

Bei der genaueren Beobachtung der Phosphoreszenzparabeln ergaben sich gegenüber den bereits bekannten Spektrogrammen einige Besonderheiten, die ihre nähere Untersuchung veranlaßten. Zunächst zeigten sich außer den bekannten positiven und negativen Wasserstoffatomen und positiven Wasserstoffmolekülen auch negative Wasserstoffmoleküle. Ferner zeigte die Wasserstoffmolekülparabel bei höherer Spannung ein zweites Maximum, das nachträglich nur auf einigen der J. J. Thomsonschen Spektrogramme gefunden wurde. H_3 konnte in reinem Wasserstoff nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Figg. 2—4 zeigen die Abhängigkeit der Phospho-

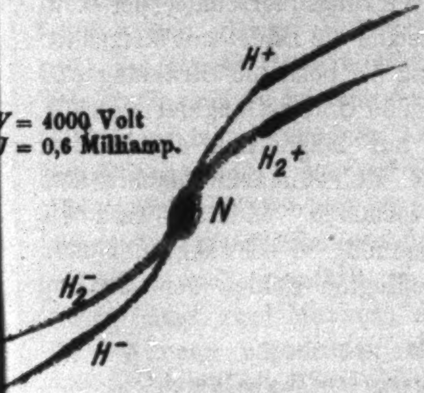

H+
= 4000 Volt
= 0,6 Milliamp.
H2+
N
H2−
H−

Fig. 2.

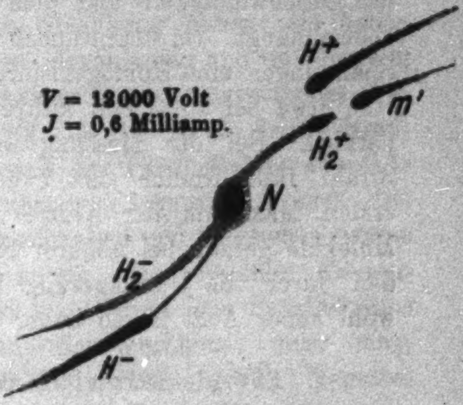

H+
V = 12000 Volt
J = 0,6 Milliamp.
m'
H2+
N
H2−
H−

Fig. 3.

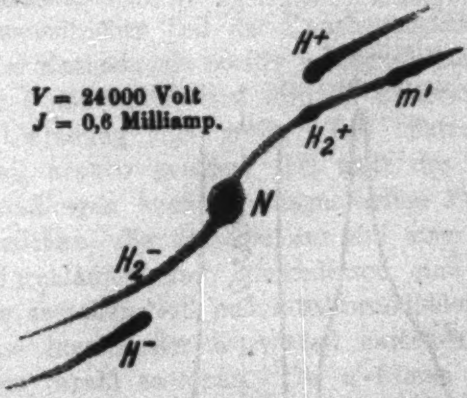

H+
V = 24000 Volt
J = 0,6 Milliamp.
m'
H2+
N
H2−
H−

Fig. 4.

reszenzbilder von der Spannung. Die Phosphoreszenzintensität ist dabei nur angedeutet. Von den Molekülen führt stets ein Verbindungsstreifen zum neutralen Fleck *N*. Bei den Atomen ist dies nur bei niedrigen Geschwindigkeiten der Fall. Dieser Streifen rührt offenbar von Teilchen her, die sich beim Passieren des magnetischen Feldes umladen, und das verschiedene Verhalten von Molekülen und Atomen erklärt sich einfach daraus, daß die Zahl der Umladungen pro Längeneinheit von der Geschwindigkeit und dem Wirkungsquerschnitt der Teilchen abhängt. Im wesentlichen zeigen die Bilder mit steigenden Spannungen eine Homogenisierung der positiven Strahlung und eine etwa bei 8000 Volt auftretende Unterteilung der Molekülparabel. Bei der Messung in nur magnetisch abgelenktem Strahl fällt freilich das zweite Molekülmaximum mit dem ersten Maximum der Atome zusammen. Indessen sind die Moleküle gerade bei höherer Spannung so schwach, daß man den durch die Überlagerung bedingten Fehler der Messung wohl außer Acht lassen kann.

2. Energiekurven der Wasserstoffkanalstrahlen.

Durch zahlreiche Versuche wurde zunächst der allgemeine Verlauf der Energiekurve festgelegt. In Fig. 5 geben die Abszissen

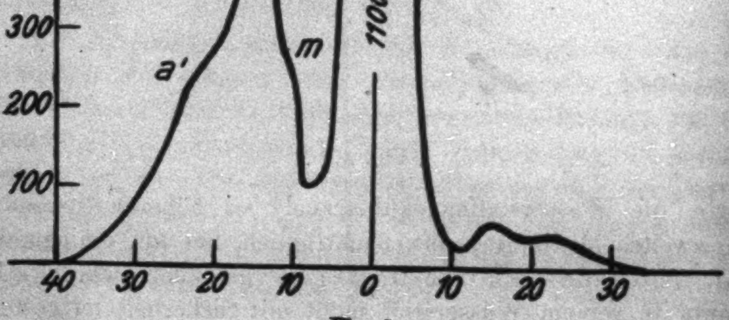


Fig. 5.

die Ablenkung, die Ordinaten die den Galvanometerausschlägen proportionale Energie der Teilchen an. In der Mitte zeigt die Figur den nicht ausgezeichneten, sehr intensiven neutralen Teil des Strahls, links davon abgelenkt die positiven Teilchen, rechts die negativen. Beide Kurvenzweige zeigen Maxima. Auf Grund der magnetischen Ablenkung der entsprechenden Phosphoreszenzparabeln lassen sich die einzelnen Maxima folgendermaßen identifizieren: m das Maximum der Moleküle, a das der Atome. Das Parabelbild zeigt, daß die Moleküle und Atome gleiche elektrische Ablenkung haben; sie haben also die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen und im Einklang damit (Formel 2) ist das Verhältnis ihrer magnetischen Ablenkungen im allgemeinen $1 : \sqrt{2}$. Bei a' ist ein drittes Maximum angedeutet, das auf Grund des Parabelbildes ebenfalls den Atomen zugeordnet ist (sogenannte langsame Atome). Die magnetischen Ablenkungen der schnellen und langsamen Atome verhalten sich ungefähr wie $1 : \sqrt{2}$. Der negative Kurvenzweig zeigt zwei Maxima, die auf Grund des Parabelbildes den Atomen zuzuordnen sind; das Verhältnis ihrer magnetischen Ablenkungen ist ebenfalls etwa $1 : \sqrt{2}$. Negative Moleküle waren nur auf nicht ermüdeten Phosphoreszenzschirmen nachweisbar.

Ein wesentlicher Teil der Kanalstrahlteilchen durchläuft also vor der Kathode als positiv geladenes Atom oder Molekül die gleiche Potentialdifferenz, wird im weiteren Verlauf durch dauernde Umladung zum größten Teil neutralisiert und zum kleinen Teil negativ geladen. Da trotz des hohen Vakuums solche Umladungen auch im magnetischen Feld erfolgen, so gibt es Teilchen, die dasselbe nur auf einer kurzen Strecke geladen durchlaufen und infolgedessen eine Ablenkung erfahren, die zwischen Null und der Normalablenkung liegt; auf diese Weise kommt der Kurventeil zwischen normalem und abgelenktem Strahl zustande. Die a'-Atome treten auch bei anderen Kanalstrahlen auf. Die Tatsache, daß sie im allgemeinen halb so große Energie besitzen, wie die a-Atome oder Moleküle, hat man in der Weise gedeutet, daß man sie sich durch einen Zerfall von Molekülen entstanden denkt, die das normale Potentialgefälle bereits durchlaufen haben.[1]

---

[1] E. **Gehrcke** u. O. **Reichenheim**, Verh. d. D. Phys. Ges. 1910.

J. J. Thomson dagegen deutet die geringe Geschwindigkeit der α'-Atome dadurch, daß er sie sich an einer der Kathode näherliegenden Stelle des Kathodenraums entstanden denkt. Wir kommen darauf noch zurück.

Von den drei Entladungsbedingungen, Stromstärke, Spannung und Druck, läßt sich die erstere noch am ehesten unabhängig von den anderen variieren. Änderung des Stromes von 0,2 Milliamp. auf 0,75 Milliamp. erhöhte bei konstant erhaltenem Gasdruck die Spannung von 12000 Volt auf 15000 Volt, also relativ nur sehr wenig. Die hierbei aufgenommenen Energiekurven zeigten, wie zu erwarten, eine Erhöhung der Energie sämtlicher Teilchen mit zunehmender Stromstärke; im übrigen aber erweisen sich die Kurven als ziemlich affin. Der Einfluß der Stromstärke auf die Energieverteilung ist also unwesentlich. Zur Untersuchung des Spannungseinflusses wurde die Spannung zwischen 2000 und 40000 Volt variiert. Bei Spannungen unter 1000 Volt waren die Galvanometerausschläge zu klein, als daß sie reproduzierbare Kurven ermöglicht hätten; bei Spannungen über 40000 Volt andererseits wurden reproduzierbare Kurven durch Unregelmäßigkeiten der Entladung und durch starke Schwankungen der Galvanometerausschläge vereitelt. Das Ergebnis der in jenem Bereich gemachten Aufnahmen der positiven Teilchen zeigen einige in Fig. 6—8 wiedergegebene Kurven. Die entsprechenden Ladungsbedingungen und die charakteristischen Werte der Kurve sind u. a. in der allgemeinen Tab. I enthalten. Dort bezeichnet:

V Entladungspotential in Kilovolt (Funkenstrecke; Elektrometer),

J Stromstärke in Milliamp.,

p_E, p_B den Druck (mm Hg) im Entladungsraum bzw. im Beobachtungsraum,

v die aus V und e/m_H berechnete Geschwindigkeit der Wasserstoffatome,

v_a die aus der elektrischen Ablenkung des Intensitätsmaximums und e/m_H berechnete wirkliche Geschwindigkeit,

μ_a und μ_a' die magnetische Ablenkung der schnellen und langsamen Atome,

E_m, E_a, E_a', E_n die relativen Maximalenergien der Moleküle, schnellen und langsamen Atome und des neutralen Strahles.

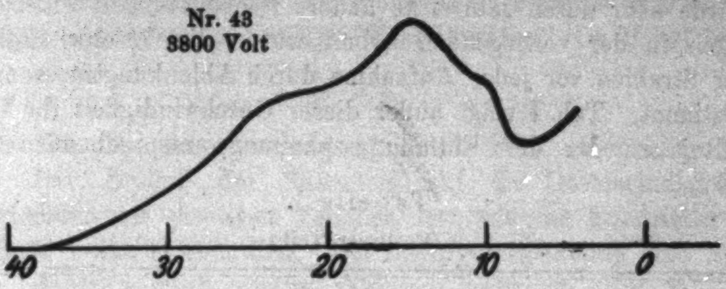


Fig. 6.

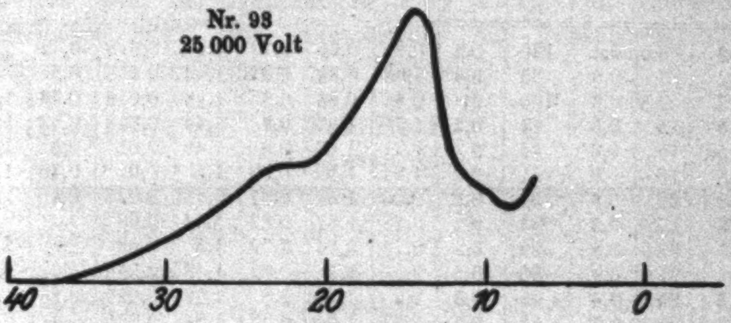


Fig. 7.

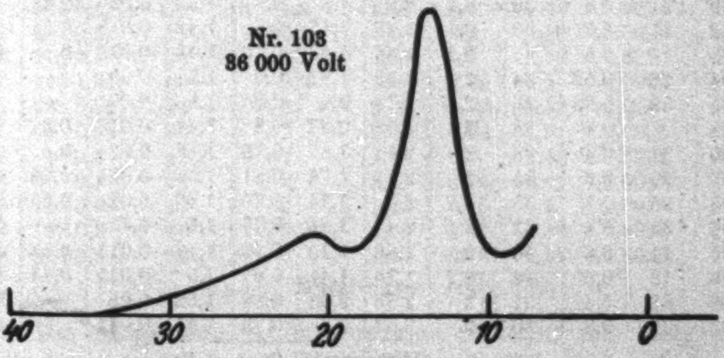


Fig. 8.

Von der Entladungsspannung hängt naturgemäß die Geschwindigkeit der Kanalstralen ab. Spektroskopische Geschwindigkeitsmessungen ergaben in der mehrfach festgestellten

Grenze des Dopplereffektes[1]) eine Grenzgeschwindigkeit der Kanalstrahlen. Auch Ablenkungsmessungen[2]) schienen zunächst für eine Grenzgeschwindigkeit zu sprechen; diese Behauptung wurde aber durch zahlreiche andere Beobachtungen widerlegt. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeit der Strahlen vor jeder Aufnahme durch Ablenkungsmessungen bestimmt. Tab. I zeigt außer dieser Geschwindigkeit ihr Verhältnis zu der der Entladungsspannung entsprechenden Ge-

Tabelle I.

(Positiver Teil.)

Nr.	V	J	$p_E\cdot 10^3$	$p_B\cdot 10^3$	$v\cdot 10^{-8}$	$v_a\cdot 10^{-8}$	$\frac{v_a}{v}$	$\frac{\mu_a'}{\mu_a}$	$\frac{E_a}{E_n}$	$\frac{E_m}{E_a}$	$\frac{E_a}{E_a'}$
39	3,5	0,6	120	0,5	0,82	0,65	0,79	1,44	0,018	0,72	1,45
42	6	0,8	65	0,4	1,08	0,89	0,81	1,46	0,018	0,58	1,5
43	3,8	0,6	100	2	0,86	0,69	0,8	1,46	0,016	0,74	1,45
45	15	0,6	44	0,2	1,71	1,37	0,8	1,44	0,019	0,48	1,4
45a	15	0,6	44	2	1,71	1,37	0,8	1,49	0,02	0,5	1,43
48	18	0,8	41	0,2	1,87	1,53	0,82	1,5	0,02	0,48	1,4
60	22	0,6	37	0,2	2,06	1,67	0,81	1,48	0,022	0,4	1,7
63	27	0,3	33	0,2	2,28	1,87	0,82	1,54	0,03	—	2,2
65	39	0,4	29	0,2	2,74	2,16	0,79	1,5	0,08	—	3,9
69	35	0,4	30	0,2	2,59	2,1	0,81	1,48	0,55	—	3,3
72	25	0,4	35	0,2	2,2	1,76	0,8	1,52	0,027	0,25	1,9
73	29	0,7	33	0,2	2,37	1,94	0,82	1,54	0,035	—	2,6
78	36	0,3	30	0,2	2,63	2,1	0,8	1,5	0,065	—	3,4
79	21	0,4	38	0,2	2,01	1,6	0,8	1,52	0,02	0,42	1,6
82	11	0,5	50	0,3	1,46	1,17	0,8	1,48	0,018	0,54	1,35
83	14	0,5	45	0,2	1,64	1,28	0,78	1,48	0,018	0,48	1,4
84	28	0,52	34	2	2,33	1,83	0,8	1,5	0,03	—	3,2
86	39	0,38	30	2	2,75	2,2	0,8	1,5	0,07	—	4,5
88	6	0,4	68	2	1,08	0,87	0,8	1,49	0,017	0,6	1,5
90	21	0,4	38	2	2,01	1,57	0,78	1,45	0,02	0,4	2
93	25	0,6	35	2	2,2	1,78	0,81	1,57	0,025	0,26	2,45
95	25	0,5	35	0,2	2,2	1,74	0,79	1,48	0,024	0,25	1,8
96	30	0,4	33	2	2,4	1,84	0,77	1,5	0,4	—	3,15
98	11	0,6	50	2	1,46	1,15	0,79	1,48	0,017	0,53	1,42
99	16	0,6	44	0,2	1,76	1,41	0,8	1,5	0,019	0,47	1,4
102	33	0,4	31	2	2,53	2,08	0,82	1,52	0,05	—	3,55
103	36	0,3	30	2	2,63	2,8	0,79	1,54	0,065	—	4,1
						(Mittelwerte)	0,8	1,49			

---

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. S. 247. 1907. — J. Stark, Phys. Zeitschr. 11. S. 107. 1910 u. a. — Vgl. jedoch: H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 82. 1924.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. [6] 20. S. 752. 1910.

schwindigkeit und zwar ist dieses Verhältnis für den in Betracht kommenden Spannungsbereich von 3—40 Kilovolt konstant. Die geringen Abweichungen liegen völlig innerhalb der durch die Ausmessung des Phosphoreszenzbildes und durch Spannungsmessungen bedingte Fehlergrenzen. Im Mittel ist

$$\frac{v_a}{v} = 0{,}8\,,$$

was einer Spannungsausnutzung von 64 Proz. entspricht.

Der Einfluß der Spannung auf die Geschwindigkeitsverteilung der positiven Teilchen ist, wie die Energiekurven zeigen, recht beträchtlich. Bei niedriger Spannung sind auch die Moleküle noch relativ zahlreich vertreten (Fig. 6). Sie nehmen dann aber mit steigender Spannung mehr und mehr ab und sind bei Spannungen über 25000 Volt energetisch überhaupt nicht mehr nachweisbar (das Phosphoreszenzbild zeigt freilich auch dann noch Moleküle).

Tabelle I.

(Negativer Teil.)

Nr.	V	J	$p_E \cdot 10^3$	$p_B \cdot 10^3$	$v \cdot 10^{-8}$	$\frac{v_a}{v}$	$\frac{\mu_a'}{\mu_a}$	$\frac{E_a}{E_s}$	$\frac{E_s}{E_s'}$
45	15	0,6	44	0,2	1,71	0,8	1,48	0,0035	1,18
48	18	0,8	41	0,2	1,87	0,8	1,5	0,0025	1,16
63	27	0,3	33	0,2	2,28	0,8	1,52	0,0024	1,24
69	35	0,4	30	0,2	2,59	0,8	1,49	0,0022	1,17
72	25	0,4	35	0,2	2,2	0,8	1,51	0,0022	1,17
79	21	0,4	38	0,2	2,01	0,8	1,53	0,002	1,16
82	11	1,05	50	0,3	1,46	0,78	1,5	0,0025	1,24
84	28	0,52	34	2	2,33	0,79	1,52	0,003	1,18
86	39	0,38	30	2	2,75	0,78	1,5	0,0025	1,16
88	6	0,4	68	2	1,08	0,8	1,48	0,0022	1,23
96	30	0,4	33	2	2,4	0,76	1,49	0,0022	1,18
98	11	0,6	50	2	1,46	0,78	1,5	0,003	1,25
99	16	0,6	44	0,2	1,76	0,78	1,48	0,0028	1,16
103	36	0,3	30	2	2,63	0,78	1,52	0,0023	1,19
					Mittelwerte:	0,79	1,5		

Die langsamen Atome nehmen ebenfalls mit steigender Spannung ab, ohne indessen zu verschwinden; im Gegenteil wird unter Umständen durch die bei höherer Spannung eintretende Homogenisierung der schnellen Atome das zweite Maximum als solches überhaupt erst markant (Fig. 8). Da seine Abszisse immerhin mit einiger Unsicherheit behaftet ist, so unterliegt auch das Verhältnis μ_a'/μ_a beträchtlichen Schwankungen. Es ist jedoch unverkennbar, daß es im Mittel etwas größer als $\sqrt{2}$ ist und etwa 1,5 beträgt. Die Energiekurve der negativen Teilchen ist im wesentlichen von der Spannung unabhängig und gleicht Fig. 6, wenn man sich dort das molekulare Maximum fortdenkt. Auch das Ordinatenverhältnis der geladenen schnellen Atome zum neutralen Gesamtstrahl wird bei den negativen Teilchen viel weniger von der Spannung beeinflußt, als bei den positiven. Während sich J in weiten Grenzen variieren läßt, ohne daß sich dabei das Produkt $p \cdot V$ sehr ändert, ist in dem in Betracht kommenden Bereich eine Spannungsänderung von 3 auf 40 Kilovolt nur durch eine gleichzeitige Druckveränderung von 0,1 auf 0,03 mm möglich. Wenn daher die im Vorhergehenden besprochene Änderung der Geschwindigkeitsverteilung als primäre Wirkung der Spannungsänderung bezeichnet wurde, so bedarf das noch einer besonderen Begründung. Der Einfluß des Druckes im Entladungsraum könnte von zweierlei Art sein. Einmal kann die Entstehung bestimmter Kanalstrahlteilchen von den gaskinetischen Verhältnissen im Entladungsraum abhängen, und dann wird die Veränderung des Strahles, die er auf seinem weiteren Verlauf erfährt, ebenfalls eine Funktion des Druckes sein. Der letztere Einfluß läßt sich leicht durch Variation des Druckes im Beobachtungsraum feststellen. Normalerweise wurde nämlich bei dem höchsten Vakuum gearbeitet, das durch volle Ausnutzung der den Beobachtungsraum evakuierenden Diffusionspumpe erreicht werden konnte. Bei höheren Drucken zu arbeiten war vor allem auch notwendig, um Anschluß an die für Beobachtung von Dopplereffekten notwendigen höheren Drucke zu bekommen. Dabei stellte es sich freilich heraus, daß bei Drucken über 0,005 mm die Streuung des Strahles die Einzelheiten der Energiekurven schon zu stark verwischt werden, als daß sie noch ein Bild der Geschwindigkeitsverteilung hätten geben können. Mit Messungen bei 0,002 mm Druck im Beobachtungsraum, bei dem auch Doppleraufnahmen vorlagen, wurde aber jener Anschluß erreicht. Fig. 9 zeigt den Einfluß dieser Druckvariation. Die Kurven wurden nacheinander bei konstanter Spannung und Stromstärke aufgenommen. Zunächst zeigt sich eine allgemeine Schwächung der Energie mit steigendem Druck, dann aber auch eine Verwischung der Einzelheiten der Kurve, die sich in der Verringerung des Minimums zwischen unabgelenktem Strahl und positivem Spektrum auch schon bei niedrigen Spannungen dartut. Der Einfluß des Druckes auf die Moleküle wird dadurch leider verdeckt. Unverkennbar aber ist eine relativ starke Schwächung der langsamen Atome. Die auf S. 11 beschriebene Verminderung der langsamen Atome mit steigender Spannung (also sinkendem Druck) läßt sich also nun eindeutig der Spannungsänderung zuschreiben, da dieselbe, wenn sie durch Druckänderung bedingt wäre, gerade entgegengesetzte Richtung haben müßte.[1])

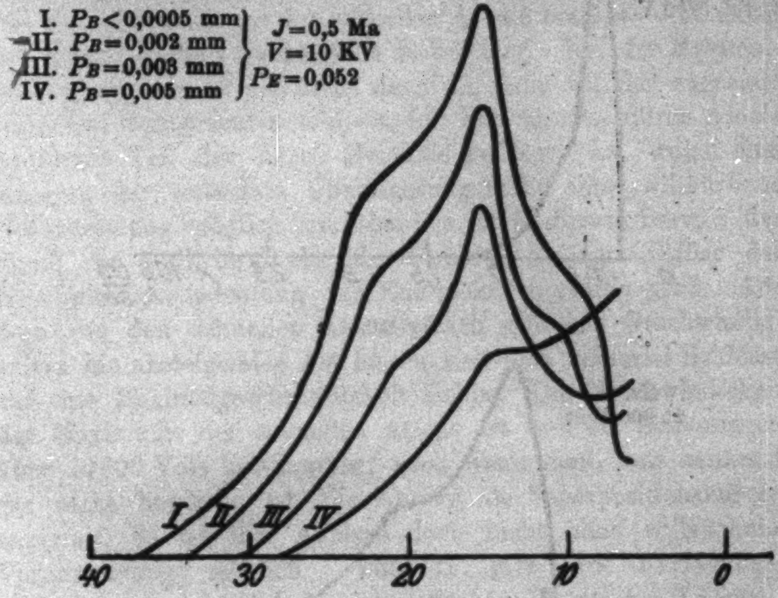


Fig. 9.

---

[1]) Auch **T. Retschinsky** hat einige Wasserstoffaufnahmen gemacht (Ann. de Phys. 48. S. 570. 1915). Die Form seiner Kurve stimmt mit derjenigen gut überein, die meine Kurven bei höheren Spannungen haben, indessen deutet **Retschinsky** das größte Maximum als molekulares, das folgende als Maximum schneller Atome, während das der langsamen Atome bei ihm eigentlich nicht zu sehen ist. Diese Deutung erfolgt auf Grund eines Spektrogrammes, welches durch Sauerstoffzusätze bedingt, sehr viel Wasserstoffmoleküle zeigt. Man muß jedoch

3. Teilchenzahlkurven des Wasserstoffs.

Aus den Energiekurven erhalten wir durch die eingangs angeführte Umrechnung die Teilchenzahlkurven. In den Figg. 10—12 sind diejenigen wiedergegeben, die den auf S. 9

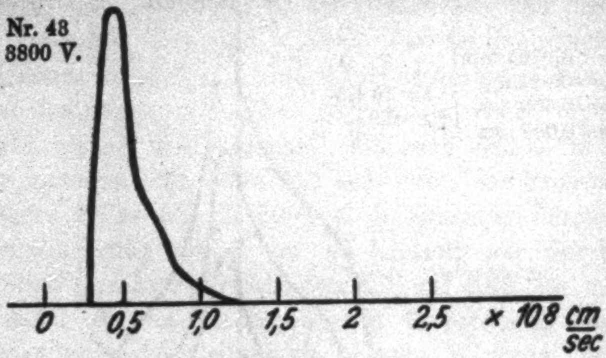


Fig. 10.

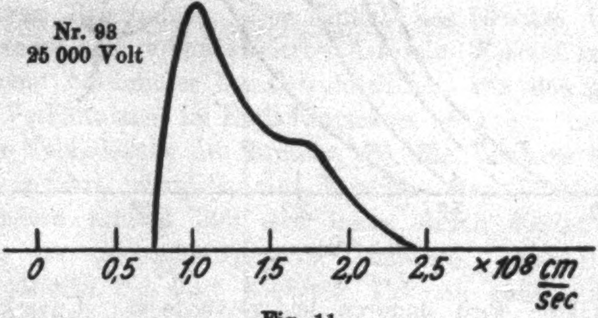


Fig. 11.

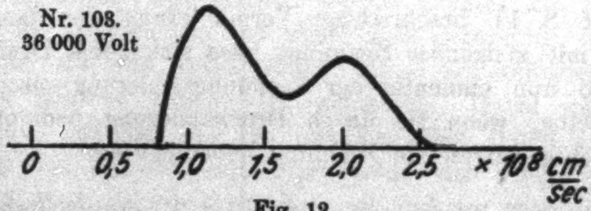


Fig. 12.

---

annehmen, daß mindestens für reinen Wasserstoff eine falsche Deutung vorliegt, die vielleicht dadurch zustande kam, daß irrtümlicherweise eine Analogie zu den vorher untersuchten Sauerstoffkanalstrahlen gesucht wurde, welche Moleküle in der Überzahl enthalten. Aus den in Tab. 6, S. 572 angegebenen charakteristischen Geschwindigkeitswerten läßt sich leider nichts entnehmen.

dargestellten Energiekurven entsprechen. Übereinstimmend mit den von **Retschinsky** an Sauerstoff gemachten Beobachtungen zeigt sich, daß der größte Teil des Kanalstrahles stets aus sogenannten langsamen Atomen besteht. Die Minimalgeschwindigkeit — als solche wurde diejenige Geschwindigkeit definiert, bei der die Energie weniger als 0,5 Proz. des Energiemaximums der schnellen Atome beträgt — ist dabei mit relativ großer Genauigkeit feststellbar. Bei der Maximalgeschwindigkeit ist das nicht der Fall, denn bei der zugrunde liegenden Energiekurve schließt sich hier an den durch Atome bedingten Teil der durch Moleküle bedingte an, wobei eine Analyse der teilweisen Überlagerung nicht ohne willkürliche Voraussetzung möglich ist; überdies ist in diesem Bereich der durch die endliche Breite des Strahles bedingte Fehler der Geschwindigkeitsdeutung der Energiekurve relativ groß. Aus dem von den schnellen Atomen nach größeren Geschwindigkeiten hin absteigenden Ast lassen sich also keinerlei Schlüsse auf eine Maximalgeschwindigkeit ziehen. Die Geschwindigkeit des Maximums der schnellen Atome ist erst bei Spannungen über 20000 Volt bestimmbar; auch wenn man, was zunächst gar nicht bewiesen ist, die Kurven als Superpositionskurven annimmt, so ist ihre Analyse doch nicht ohne willkürliche Voraussetzung möglich. Tab. II gibt die Entladungsbedingungen und die charakteristischen Werte der Teilchenzahlkurven wieder. Hier bezeichnen v_a und v_a' die Geschwindigkeiten der Maxima der Anzahl der schnellen und langsamen Atome, N_a/N_a' und der Anzahl des Verhalten. Wie aus der Art der Transformation leicht zu ersehen ist, müssen die maximalen Teilchenzahlen bei kleineren Geschwindigkeiten liegen, als die Maximalenergien; demgemäß zeigen in Tab. II sowohl die v_a als auch die v_a' kleinere Werte, als die entsprechenden Zahlen in Tab. I. Die Verschiebung hängt von der Steilheit der betreffenden Teile der Energiekurve ab und ist demnach bei verschiedenen Spannungen verschieden. Das Verhältnis $v_a v_a'$ ist also hier nicht wie bei den Energiekurven im Mittel 1,5, sondern wächst mit steigender Spannung. Fig. 13 gibt die Abhängigkeit der charakteristischen Geschwindigkeiten von der Spannung in einer Form wieder, wie sie sich vielfach bei Untersuchungen des Dopplereffektes eingebürgert hat. Abszissen sind die aus Betriebsspannung berechneten Geschwindigkeiten, Ordinaten, die Quotienten aus den gefundenen Geschwindigkeiten und jener theoretischen Geschwindigkeit. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Minimalgeschwindigkeit in gleichem Maße wächst, wie die

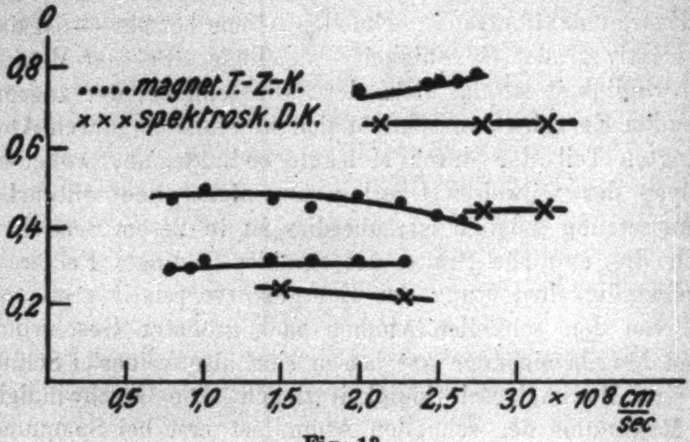


Fig. 13.

theoretische. Die Geschwindigkeit des Maximums der langsamen Atome wächst langsamer, die des Maximums der schnellen Atome etwas stärker als die theoretische Geschwindigkeit. Ebenso wie die negativen Energiekurven von den Entladungsbedingungen ziemlich unabhängig sind, so werden auch die entsprechenden Teilchenzahlkurven durch einen einzigen Typus charakterisiert, der wesentlich mit Fig. 10 übereinstimmt.

Tabelle II.

Nr.	V	J	$p_E \cdot 10^3$	$p^B \cdot 10^3$	$v_a \cdot 10^8$	$v_a' \cdot 10^{-8}$	$\frac{v_a}{v_a'}$	$v_{\min}$	$\frac{v_a}{v}$	$\frac{v_a'}{v}$	$\frac{v_{\min}}{v}$	$\frac{N_a'}{N_a}$
43	3,8	0,6	100	2	—	0,39	—	0,258	—	0,46	0,3	—
45a	15	0,6	44	2	—	0,78	—	0,53	—	0,46	0,31	—
84	28	0,52	34	2	1,8	1,07	1,68	0,76	0,77	0,46	0,33	2,1
86	39	0,38	30	2	2,15	1,1	1,95	0,9	0,79	0,45	0,33	1,52
90	21	0,4	38	2	1,5	0,95	1,6	0,62	0,75	0,47	0,31	2,4
93	25	0,6	35	2	1,7	1,0	1,7	0,73	0,77	0,46	0,33	2,3
96	30	0,4	33	2	1,82	1,06	1,72	0,77	0,76	0,44	0,32	1,94
98	11	0,6	50	2	—	0,69	—	0,74	—	0,47	0,32	—
102	33	0,4	31	2	1,95	1,08	1,8	0,79	0,77	0,43	0,30	1,93
103	36	0,3	30	2	2,0	1,1	1,8	0,82	0,76	0,43	0,31	1,7

4. Teilchenzahlkurve und Dopplereffekt.

Wenn wir auch annehmen können, daß das primäre Zustandekommen der Energieverteilung nur durch die Entladungsspannung bedingt ist, so weist doch ihre Abhängigkeit vom Druck im Beobachtungsraum darauf hin, daß sie im weiteren Verlauf des Strahles nicht erhalten bleibt. Bereits der Gasdruck im Entladungsraum wirkt durch Absorption und Streuung auf die Strahlenzusammensetzung ein. Indessen ist dieser Einfluß bei den allgemein üblichen Zylinderröhren von 3—4 cm Durchmesser, die ja eine von der Stromstärke sehr wenig abhängige Druck-Spannungskurve zeigen, wohl durch die Spannung allein definiert, so daß deren Angabe im allgemeinen genügt, um die Zusammensetzung des Strahles an der Kathodenstirn eindeutig festzulegen. Im weiteren Verlauf muß die Energieverteilung jedoch sehr stark von gewissen Apparaturdimensionen abhängen: Von der Länge und Weite des Kanals (Absorption; Ausscheidung der durch Streuung an die Kanalwände gebrachten — vor allem der langsamen Teilchen) und von der Entfernung Kanalende .... Beobachtungsort (Absorption). Die ungenügende Berücksichtigung dieser Umstände bei zahlreichen älteren Dopplereffektsmessungen erklärt z. T. deren weit voneinander abweichende Ergebnisse. (Z. B. die verschiedenen Angaben einer Dopplereffektsgrenze zwischen 5000 und 12000 Volt, die nach neueren Messungen überhaupt nicht dem Kanalstrahl als solchem eigentümlich ist.[1]) Grundvoraussetzung für einen Vergleich zwischen elektromagnetischer Teilchenzahlkurve und Dopplerkurve ist natürlich, daß der Kanalstrahl an der Stelle, an der sein Dopplereffekt gemessen wird, auch tatsächlich die Geschwindigkeitsverteilung hat, die ihm die anderwärts gemachte Energiemessung auf Grund der Entladungsbedingungen zuschreibt. Diese Voraussetzung ist nach obigem nur so zu erfüllen, daß man die Apparaturen, mit denen die spektroskopischen und energetischen Messungen ausgeführt werden, so weit in Übereinstimmung bringt, als es ihre verschiedenen Aufgaben zulassen. Dies war bei der vorliegenden Arbeit und einer gleichzeitig im hiesigen Institut ausgeführten spektroskopischen Arbeit[1]) der Fall. Bei einem solchen Vergleich ist ferner zu berücksichtigen, daß die Dopplereffektkurve des Wasserstoffs durch neutrale Teilchen zustandekommt, während die elektromagnetische Teilchenzahlkurve die Verteilung der geladenen Teilchen angibt. Letztere läßt sich nun mit Hilfe der von E. **Richardt** gefundenen Beziehungen zwischen neutralen und geladenen Teilchen in eine Geschwindigkeitskurve neutraler Teilchen umrechnen. Fig. 14 stellt die Teilchenzahlkurve Nr. 86 mit einer entsprechenden Dopplerkurve jener Arbeit zusammen. Die gemeinsamen Bedingungen sind: $J = 0{,}38$ Milliamp. $V = 39000$ Volt, $p_B = 0{,}002$ mm. Beide Kurven haben zwar eine gewisse Ähnlichkeit; indessen decken sich ihre Geschwindigkeitsbereiche nur zum Teil. Die charakteristischen Geschwindigkeiten der energetischen Teilchenzahlkurve sind durchweg größer als die der Dopplerkurve (vgl. auch Fig. 13). Erstere zeigt ihr zweites Maximum an einer Stelle, an der die Dopplerkurve kaum noch Teilchen aufweist. Diese Diskrepanz wird durch die Umrechnung der energetischen positiven Teilchenzahlkurve in eine neutrale Teilchenzahlkurve etwas gemildert. Leider ist diese Umrechnung nur in der in Fig. 14 gegebenen Ausführung empirisch gesichert (die Ordinaten der eingezeichneten neutralen Kurve sind in der Zeichnung auf ein Zehntel verkürzt). Für kleinere Geschwindigkeiten ist das Verhältnis der neutralen zu den geladenen Teilchen nicht bekannt. Es wird aber dort aller Voraussicht nach sehr groß sein, so daß dadurch das Auftreten von Dopplergeschwindigkeiten in einem Bereich, wo die magnetische Teilchenzahlkurve schon gar keine Teilchen mehr zeigt, er-

---

[1] H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 75. 1924.

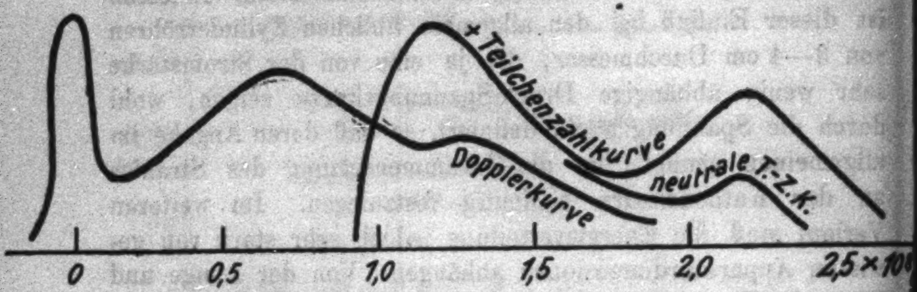


Fig. 14.

klärt würde. Um die Diskrepanz im Bereich größerer Geschwindigkeiten zu verstehen, ist die auch aus anderen Gründen plausible Annahme wohl unerläßlich, daß die freie Weglänge der Lichterregung mit steigender Geschwindigkeit zunimmt. Indessen bedarf es wohl kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, daß auch das vorliegende, unter verhältnismäßig sehr übereinstimmenden Bedingungen erhaltene Material keine endgültige qualitative oder gar quantitative Bestimmung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der freien Weglänge ermöglicht. Man kann sich dabei des Eindruckes nicht erwehren, daß der inhomogene Kanalstrahl an sich ein zu kompliziertes Werkzeug darstellt, um ökonomisch eine fraglose Lösung dieser Aufgabe zu ermöglichen. Diese wird wahrscheinlich erst dem homogenen Kanalstrahl beschieden sein.

5. Kanalstrahlen eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches.

In reinem Wasserstoff zeigt sich bei genügender Durchströmung weder auf dem Phosphoreszenzschirm noch energetisch (Anwendung stärkerer Felder) ein wesentlicher Anteil an fremden Beimischungen. Der Umladungsstreifen der Energiekurve hätte dabei nur weniger als 2 Proz. verdecken können. Nach Zusatz von Sauerstoff zeigte das Phosphoreszenzbild des Wasserstoffs außer einer Homogenisierung der schnellen Atome ein relativ starkes Maximum in der Molekülparabel. Infolge der Überlagerung von langsamen Molekülen und schnellen Atomen bei nur magnetischer Ablenkung gibt die Energiekurve hier kein eindeutiges Bild der Geschwindigkeitsverteilung mehr. Dagegen

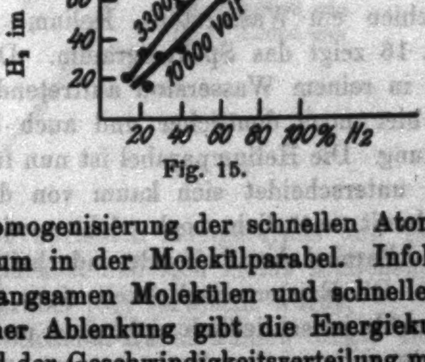
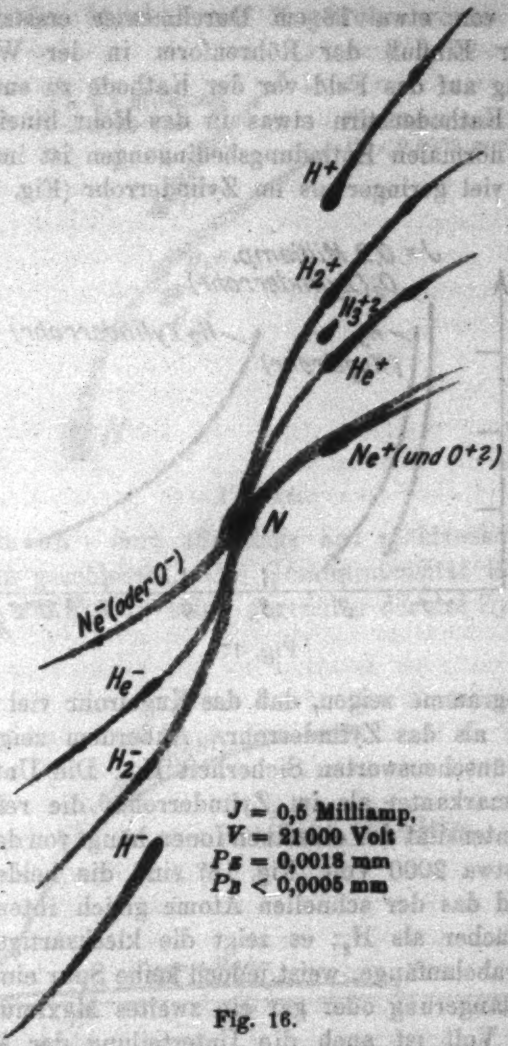


Fig. 15.

ist es von Interesse, die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Sauerstoff- und Wasserstoffkanalstrahlen vom Verhältnis ihrer Partialdrucke festzustellen. Zu diesem Zweck wurden beide Gase durch getrennte Kapillaren in den Beobachtungsraum eingelassen. Fig. 15 zeigt das Ergebnis der Messungen. Abszissen sind die Partialdrucke des Wasserstoffs, ausgedrückt in Prozenten des Totaldruckes, Ordinaten, die in gleicher Weise ausgedrückten Maximalenergien des Wasserstoffs. Die prozentige Zusammensetzung des geladenen Teils des Strahls stimmt zwar nicht ganz überein mit der der Partialdrucke, auch hängt sie etwas von der Spannung ab; indessen wächst der Wasserstoffanteil des Kanalstrahls monoton mit dem des Gasgemisches.

6. Phosphoreszenzbilder der Spektrogramme des He, Ne, N.

Die merkwürdige Unterteilung der Molekülparabel des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die ja im großen ganzen mit der der Atomparabel übereinstimmt, deren zweites Maximum man sich aus nachträglich zerfallenen Molekülen entstanden denkt, läßt sich ganz analog durch den Zerfall von beschleunigtem H_4 und O_4 erklären. Da indessen die meisten der in der Literatur vorhandenen Spektrogramme diese Unterteilung nicht zeigen, so war auch die Annahme zu erwägen, ob es sich bei der vorliegenden Arbeit nicht vielleicht lediglich um eine nicht zu übersehende Eigentümlichkeit der Apparatur handle. Diese Annahme konnte nur dadurch unwahrscheinlich gemacht werden, daß man versuchte, ein Gasgemisch zu finden, in welchem ein Bestandteil die Unterteilung zeigte, ein andrer dagegen nicht. Als solches schien ein Wasserstoff-, Helium-, Neon-Gemisch geeignet. Fig. 16 zeigt das Spektrogramm. Der Wasserstoff zeigt die auch in reinem Wasserstoff auftretende Unterteilung der Parabeln hier noch deutlicher und auch bereits bei geringerer Spannung. Die Heliumparabel ist nun freilich ebenfalls unterteilt und unterscheidet sich kaum von der H_2-Parabel. Indessen ist damit natürlich noch nicht erwiesen, daß die Unterteilung der Parabel durch eine Besonderheit der Apparatur zustandekommt. Die Existenzmöglichkeit eines (sehr unbeständigen) He_2-Moleküls ist schließlich nicht ganz unwahrscheinlich. Außerdem zeigte sich auf dem Spektrogramm auch ein bisher noch unbekanntes, negatives Heliumatom, dem man rein theoretisch keine große Wahrscheinlichkeit zusprechen würde, da doch sonst alle Grundstoffe die Tendenz haben, ihre Elektronenschalen auf den normalen Edelgastypus auf- oder abzubauen. Aus der Neonparabel ließ sich nichts schließen, da sie durch eine andere Parabel (O_2) verwischt wurde.



H^+
H_2^+
$H_3^{+?}$
He^+
Ne^+(und O^+?)
N
Ne^-(oder O^-)
He^-
H_2^-
H^-
J = 0,5 Milliamp.
V = 21 000 Volt
P_E = 0,0018 mm
P_B < 0,0005 mm

Fig. 16.

Auch an Stickstoff-Kanalstrahlen zeigte sich jene Unterteilung in gleichem Maße.

7. Einfluß der Form des Entladungsrohres.

Um den Einfluß der Röhrenform auf die Geschwindigkeitsverteilung zu untersuchen, wurde das Zylinderrohr durch ein Kugelrohr von etwa 16 cm Durchmesser ersetzt. Da ein wesentlicher Einfluß der Röhrenform in der Wirkung der Wandladung auf das Feld vor der Kathode zu suchen ist, so wurde die Kathodenstirn etwas in das Rohr hineingeschoben. Unter den normalen Entladungsbedingungen ist im Kugelrohr der Druck viel geringer als im Zylinderrohr (Fig. 17). Bereits die Spektrogramme zeigen, daß das Kugelrohr viel mehr Moleküle liefert als das Zylinderrohr. Außerdem zeigt sich hier mit aller wünschenswerten Sicherheit H_3. Die Unterteilungen sind hier markanter als im Zylinderrohr; die relative Phosphoreszenzintensität der einzelnen Ionen hängt von der Spannung ab. Bei etwa 2000 Volt (Fig. 18) sind die beiden Molekülmaxima und das der schnellen Atome gleich intensiv; H_3 ist etwas schwächer als H_2; es zeigt die klecksartige Form der übrigen Parabelanfänge, weist jedoch keine Spur einer schwanzartigen Verlängerung oder gar ein zweites Maximum auf. Bei etwa 8000 Volt ist auch die Unterteilung der Atomparabel markant geworden. Die langsamen Moleküle sind hier stärker als jede andere Ionengattung. H_3 ist schwächer geworden. Bei 15000 Volt ist H_3 fast verschwunden; alle übrigen Ionen sind gleich intensiv. Die Schätzung nach Leuchtintensität ist natürlich eine ganz rohe, die keinen quantitativen Schluß ge-

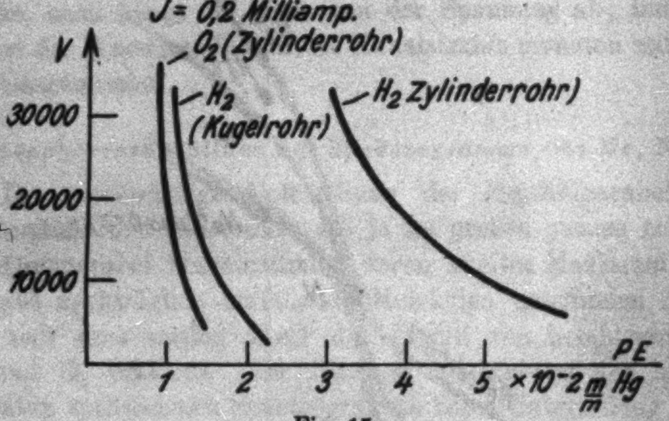


Fig. 17.

stattet. Eindeutige, quantitative Schlüsse lassen sich infolge der Überlagerung von langsamen Molekülen und schnellen Atomen auch aus der Energiekurve nicht ziehen. Die relativ große Zahl der Moleküle im Kugelrohr wurde schon von G. P. Thomson[1]) dort allerdings aus spektroskopischen Beobachtungen geschlossen. Die Gesamtintensität im Kugelrohr ist jedoch, wie Fig. 19 zeigt, gegenüber der des Zylinderrohres so gering, daß trotz des ungünstigen Verhältnisses zwischen Molekülen und Atomen die Absolutzahl der beschleunigten Moleküle im Zylinderrohr doch noch größer ist, als im Kugelrohr.

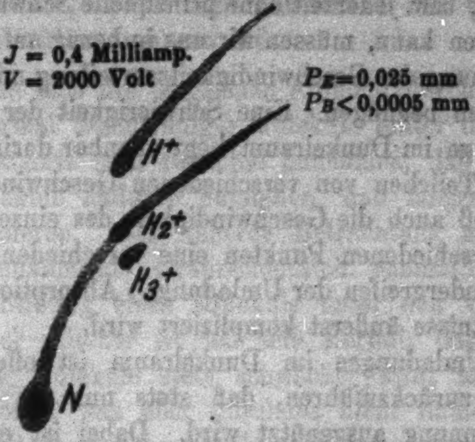


Fig. 18.

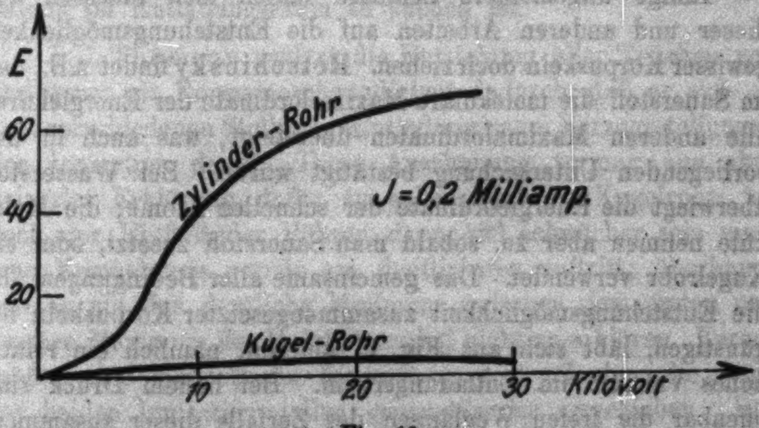


Fig. 19.

---

[1]) G. P. Thomson, Phil. Mag. 40. S. 240. 1920.

8. Über die Entstehung der Kanalstrahlzusammensetzung.

Während über die Natur der Kanalstrahlen schon seit Jahrzehnten kein Zweifel mehr besteht, und auch ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen bekannt ist, bzw. jederzeit ohne prinzipielle Schwierigkeit untersucht werden kann, müssen wir uns in bezug auf die Erklärung der Entstehung der Geschwindigkeitsverteilung mit lückenhaften Andeutungen begnügen. Eine Schwierigkeit der Untersuchung der Vorgänge im Dunkelraum liegt offenbar darin, daß es dort nicht nur Teilchen von verschiedenen Geschwindigkeiten gibt, sondern daß auch die Geschwindigkeit des einzelnen Teilchens an den verschiedenen Punkten eine verschiedene ist, wodurch das Ineinandergreifen der Umladungs-, Absorptions- und Streuungsverhältnisse äußerst kompliziert wird.

Auf Umladungen im Dunkelraum ist offenbar die Erscheinung zurückzuführen, daß stets nur ein Teil der Entladungsspannung ausgenützt wird. Dabei ist es merkwürdig, daß dieser Teil, wie die Spektrogramme sämtlicher Beobachter zeigen, für die verschiedenen Teilchen wesentlich derselbe ist, obgleich die freien Weglängen der verschiedenen Korpuskeln doch offenbar sehr voneinander abweichen werden.

Einige allgemeinere Schlüsse lassen sich indessen aus dieser und anderen Arbeiten auf die Entstehungsmöglichkeit gewisser Korpuskeln doch ziehen. **Retschinsky** findet z.B., daß im Sauerstoff die molekulare Maximalordinate der Energiekurve alle anderen Maximalordinaten übersteigt, was auch in der vorliegenden Untersuchung bestätigt wurde. Bei Wasserstoff überwiegt die Energieordinate der schnellen Atome; die Moleküle nehmen aber zu, sobald man Sauerstoff zusetzt, oder ein Kugelrohr verwendet. Das gemeinsame aller Bedingungen, die die Entstehungsmöglichkeit zusammengesetzter Korpuskeln begünstigen, läßt sich aus Fig. 17 ablesen, nämlich ein relativ hohes Vakuum im Entladungsraum. Bei hohem Druck sind offenbar die freien Weglängen des Zerfalls dieser zusammengesetzten Korpuskeln zu klein, als daß sie als solche eine größere Strecke des Potentialgefälles durchlaufen könnten. Mit dieser Anschauung stimmt überein, daß auch H_3 wesentlich nur im Kugelrohr auftrat. Bei höheren Spannungen nimmt im allgemeinen die Zahl der zusammengesetzten Korpuskeln ab. Was nun die Entstehung der Unterteilung (langsame Atome und langsame Moleküle) anbetrifft, so kann zunächst noch keine endgültige Entscheidung getroffen werden. Es bleibt nur übrig, das „Für und Wider" der einzelnen Möglichkeiten zu erörtern, soweit sich auf Grund der vorliegenden Arbeit etwas darüber aussagen läßt.

Wenn man sich die langsamen Atome dadurch entstanden denkt, daß normal beschleunigte Moleküle hinter der Kathode zerfallen, so könnte man zunächst annehmen, daß umgekehrt langsame Moleküle dadurch entstehen, daß langsame Atome ruhende assoziieren. Bei näherer Betrachtung erweist sich jedoch diese Annahme als unwahrscheinlich. Einmal müßte dann, da doch die Bildung eines Moleküls unter den vorliegenden Umständen viel seltener ist als sein Zerfall, das Maximum der langsamen Moleküle stets schwächer sein, als das der langsamen Atome, was aber durchaus nicht immer der Fall ist (Fig. 18), und dann ist auch die bei höheren Spannungen oft beobachtete Erscheinung nicht erklärlich, daß die stärkere Leuchtintensität oft ganz rasch zwischen dem Maximum der schnellen und der langsamen Moleküle hin- und herflackert. Diese Erscheinung spricht dafür, daß der Grund der Unterteilung im Entladungsraum zu suchen ist.

J. J. Thomson erklärt die Entstehung aller Teilchen von geringerer als Normalgeschwindigkeit dadurch, daß er sich an zwei verschiedenen Stellen im Entladungsraum Vorzugsstellungen der Ionisation denkt. Diese Anschauung vermag nun aber keinerlei Erklärung dafür zu geben, daß im Kugelrohr, wo doch der Einfluß der Röhren dann viel schwächer sein muß, jene Erscheinung gerade am deutlichsten auftritt; überhaupt vermag sie das deutliche Minimum zwischen dem ersten und zweiten Maximum der Molekülparabel nicht zu erklären. Ferner müßte eine magnetische Einwirkung dort offenbar die Lage der beiden Ionisationsstellen gegeneinander verschieben. Das aber war offensichtlich nicht der Fall. Auch wenn die Kathodenstrahlen durch Einwirkung eines Magneten ganz stark gekrümmt wurden, so daß eine Verkürzung des Dunkelraumes auf beinahe die Hälfte seiner normalen Länge eintrat, zeigte sich nur eine für alle Ionen gleiche Veränderung der Ablenkungen; die Verhältnisse der Ablenkungen untereinander blieben jedoch wesentlich dieselben.

Die Tatsache, daß die Unterteilung um so deutlicher, das zweite Maximum um so intensiver wird, je geringer der Druck im Entladungsraum ist (H_2-, He-, Ne-Gemisch; Sauerstoffzusätze; Kugelrohr) spricht in Analogie mit der am Eingang dieses Abschnittes angeführten Erscheinung dafür, daß dabei zusammengesetzte Korpuskeln eine Rolle spielen, daß man sich die dem zweiten Maximum entsprechenden Teilchen also zu erklären hätte durch die Dissoziation von Teilchen, die während der Beschleunigung doppelte Masse hatten. Für diese Annahme und gegen eine doppelte Vorzugsstelle der Ionisation spricht ferner vor allem die Tatsache, daß das den gleichen Bedingungen unterworfene H_3 diese Unterteilung nicht zeigt. Nach dieser Anschauung wäre also für die zweite Maxima die Existenz der Aggregate H_4, O_4, N_4 und He_2 im Dunkelraum verantwortlich zu machen. Dabei könnte es sich um Teilchen handeln, die so instabil sind, daß sie (nach Art der radioaktiven Elemente) auch ohne äußere Einwirkung (Zusammenstöße) ganz von selbst wieder zerfallen. Aus der Geschwindigkeit der Strahlen und aus den Apparaturdimensionen berechnet, käme ihnen unter dieser Annahme eine mittlere Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-7} sec zu. Dagegen ist freilich zu beachten, daß das Verhältnis der magnetischen Ablenkungen des ersten und zweiten Maximums stets größer ist, als $1 : \sqrt{2}$, vor allem bei Umrechnung der Energiekurven auf Teilchenzahlkurven, und daß die zweiten Maxima stets ein größeres Geschwindigkeitsintervall besitzen, als ihnen auf Grund der Zerfallshypothese zukommen würde. Eine endgültige Sicherung dieser Annahme wäre daher nur möglich, wenn es gelänge, die (vorläufig hypothetischen) zusammengesetzten Korpuskeln selbst vor ihrem Zerfall abzulenken und so unmittelbar und eindeutig nachzuweisen. Zu diesem Zweck müßte das ablenkende Feld im hohen Vakuum möglichst in unmittelbarere Nähe der Kathodenstirn gebracht werden.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zusammensetzungen und die Geschwindigkeitsverteilung der Wasserstoffkanalstrahlen in ihrer Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen untersucht; dabei zeigten sich folgende Erscheinungen.

1. Die Geschwindigkeit sämtlicher Teilchen wächst proportional der Wurzel aus der Entladungsspannung; dabei werden je nach Form des Entladungsrohres etwa 64—70 Proz. dieser Spannung ausgenützt.

2. Die elektromagnetischen Energiekurven der im Zylinderrohr erzeugten Wasserstoffkanalstrahlen zeigen analog den entsprechenden Energiekurven des Sauerstoffs im positiven Teil drei Maxima, deren Ablenkungen sich ungefähr wie $1 : \sqrt{2} : 2$ verhalten, und die den Molekülen schnellen und langsamen Atomen zuzuordnen sind. Die negativen Energiekurven zeigen nur schnelle und langsame Atome; das negativ geladene Molekül hat also geringere Stabilität als das positive.

3. Die Geschwindigkeitsverteilung und die Zusammensetzung hängt nicht ab von der Stromstärke; sie hängt dagegen sehr ab:

a) von der Spannung (mit wachsender Spannung werden Moleküle und langsame Atome sehr geschwächt, die schnellen Atome homogenisiert; das Verhältnis zwischen positiven und neutralen Teilchen wird vergrößert; das Verhältnis der (sehr schwach vertretenen) negativen schnellen und langsamen Atome und ihr Verhältnis zum neutralen Strahl hängt dagegen unwesentlich von der Spannung ab),

b) vom Druck des durchlaufenden Gases (Erhöhung schwächt vor allem die langsamen Atome),

c) von fremden Beimischungen und der Form des Entladungsrohres,

d) von Länge und Durchmesser des Kanals.

4. Die aus den Energiekurven berechneten Teilchenzahlkurven zeigen, daß der Wasserstoff hauptsächlich aus langsamen Atomen besteht. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Maxima der Teilchenzahlkurven ist stets größer als $\sqrt{2}$ und wächst mit steigender Spannung.

5. Der Vergleich der Teilchenzahlkurve mit der unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommenen Dopplerkurve des Wasserstoffs zeigt auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich bei den Dopplerkurven um neutrale Teilchen handelt, keine befriedigende Übereinstimmung. Die Diskrepanz

macht ein Wachsen der freien Weglänge der Anregung der Lichtemission mit der Geschwindigkeit wahrscheinlich; sie weist außerdem auf die methodische Notwendigkeit homogener Kanalstrahlen hin.

6. Sauerstoffzusätze bewirken relative Verstärkung der Moleküle und Homogenisierung der schnellen Atome. Das Verhältnis der geladenen Anteile des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Kanalstrahl hängt etwas von der Spannung ab und stimmt ungefähr mit dem der Partialdrucke überein.

7. Der in der Kugelröhre erzeugte Kanalstrahl enthält relativ mehr Moleküle als der des Zylinderrohres. Infolge der geringen Gesamtintensität ist jedoch die absolute Zahl der Moleküle, die in einem Kugelrohr bei gleicher Stromstärke als Kanalstrahlteilchen beschleunigt werden, geringer als im Zylinderrohr.

8. Außer den bisher bekannten Korpuskeln (H_3^+, H_2^+, H^+, H^-, He^+) wurden auch *negative Wasserstoffmoleküle* und *negative Heliumatome* auf dem Phosphoreszenzschirm nachgewiesen.

9. Außerdem zeigte sich — vor allem unter Bedingungen, die einen geringen Druck im Entladungsraum ermöglichten — nicht nur die Atomparabel, sondern auch die Parabel der Moleküle von H_2, O_2, N_2 und die Atomparabel von He in einem Maße unterteilt, das auf die Existenz von H_4, O_4, N_4 und He_2 im Dunkelraum schließen läßt.

Hrn. Geheimrat Wien, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle für das fördernde Interesse, das er ihr dauernd entgegenbrachte, meinen besten Dank aussprechen. Auch bin ich Hrn. Priv. Doz. Dr. Rüchardt und Hrn. Dr. Kirchner für mancherlei Ratschläge und Kontrolle der subjektiven Beobachtung der Phosphoreszenzbilder zu besonderem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 1. November 1924.)

2. *Strahlungsdiagramme ultramikroskopischer Teilchen;*
von Richard Gans.

Mie[1]) hat gezeigt, daß in Wasser suspendierte Goldkügelchen von 160 und 180 $\mu\mu$ Durchmesser nach vorn (d. h. in der Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichts) stärker strahlen als nach hinten, während das bei unendlich kleinen Kugeln nicht der Fall ist (vgl. seine Polardiagramme Figg. 17 bis 19). Die gleiche Unsymmetrie wurde von Senftleben und Benedict[2]) bezüglich der Lichtzerstreuung an den Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen nachgewiesen.

Nun neigt man neuerdings dazu, dieses Ergebnis zu verallgemeinern.[3]) Deshalb sei es mir gestattet, einiges neues Material zu der Frage beizubringen.

I. Silberteilchen.

Ein in Wasser befindliches Silberkügelchen werde mit natürlichem Licht der Wellenlänge $\lambda = 525\ \mu\mu$ (im Vakuum) beleuchtet. Nennen wir den komplexen Brechungsexponenten des Silbers relativ zum Wasser m', so ergibt sich aus den Messungen von Hagen und Rubens nach Müller[4])

$$m'^2 = -6{,}821 - i\,1{,}087\,.$$

Ferner berechnet Müller für Teilchen von $d = 125\ \mu\mu$ Durchmesser, d. h.

$$\alpha = \frac{d\pi}{\lambda'} = 1$$

(λ' Wellenlänge in Wasser) den von Mie eingeführten Koeffizienten $\mathfrak{a}_1 = 0{,}336 - i\,1{,}24$. Ich selbst habe die Mieschen

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**. S. 428. 1908.

[2]) H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**. S. 297. 1919.

[3]) Vgl. z. B. A. Szegvari, Zeitschr. f. Phys. **21**. S. 349. 1924; K. Leistner u. W. Möbius, Ann. d. Phys. **74**. S. 700. 1924.

[4]) E. Müller, Ann. d. Phys. **35**. S. 500. 1911.

Koeffizienten $\mathfrak{p}_1 = 0{,}1044 + i\,0{,}01654$, u_2, v_2 und w_2 früher[1]) ausgewertet. Daraus ergibt sich $\mathfrak{a}_2 = 0{,}1371 - 0{,}0173\,i$. Mit diesen Werten berechnet sich die folgende Tabelle nach **Mies** Gleichungen (97).

Silberteilchen von 125 $\mu\mu$ Durchmesser.

γ	$\mathfrak{J}_{\mathrm{I}}$	$\mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	P
0°	1,556	1,556	1,82	0,000	0,000
30	1,559	1,187	1,61	0,218	0,135
60	1,590	0,488	1,22	0,645	0,529
90	1,650	0,058	1,00	0,932	0,932
120	1,712	0,397	1,23	0,770	0,626
150	1,745	1,275	1,77	0,275	0,155
180	1,749	1,749	2,05	0,000	0,000

Hier bedeutet γ den Winkel, den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung bildet, aus der der Strahl kommt. $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}}$ ist bis auf einen Faktor (vgl. **Mie**, S. 427) die Intensität des abgebeugten Lichts, welches senkrecht zu der Ebene einfallender Strahl-Visierrichtung schwingt, $\mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ die Intensität des in dieser Ebene schwingenden Lichts. $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ ist also die Gesamtstrahlung, $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ der Überschuß des polarisierten Lichts über das unpolarisierte, $P = (\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}) / (\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})$ der relative Gehalt an polarisiertem Licht. $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ und $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ habe ich, da es für die Strahlungsverteilung nur auf relative Werte ankommt, durch die Gesamtstrahlung für $\gamma = 90^\circ$ dividiert. Fig. 1 gibt das Polardiagramm, und zwar die äußere Kurve für die Gesamtstrahlung, die innere für das unpolarisierte Licht. Das Zwischenstück stellt also, wie bei **Mie**, die polarisierte Strahlung dar.

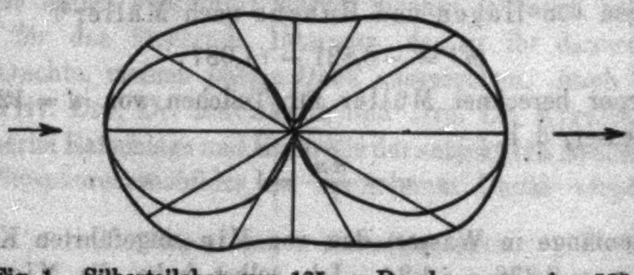


Fig. 1. Silberteilchen von 125 $\mu\mu$ Durchmesser. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

---

1) R. **Gans**, Ann. d. Phys. **47**. S. 275. 1915.

Wir haben in diesem Falle, wie das Diagramm lehrt, allerdings mehr Strahlung nach vorn als nach hinten, doch ist der Unterschied recht klein.

Weit ausgeprägter ist er für Silberteilchen von 153 $\mu\mu$ Durchmesser, die

$$\alpha = \frac{d\pi}{\lambda'} = 1{,}225\,, \qquad \text{d. h. } \alpha^2 = 1{,}5\,,$$

entsprechen. Für diese gilt

$$\mathfrak{a}_1 = 0{,}119 - i\,0{,}744; \qquad \mathfrak{p}_1 = 0{,}1256 + i\,0{,}0278;$$
$$\mathfrak{a}_2 = 0{,}3254 - i\,0{,}0921\,,$$

und es berechnet sich die folgende Tabelle, die durch Fig. 2 dargestellt wird.

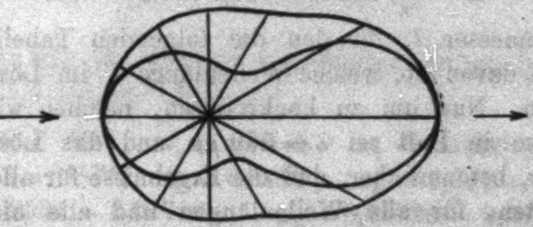


Fig. 2. Silberteilchen von 153 $\mu\mu$ Durchmesser. $\lambda = 525\ \mu\mu$.

Silberteilchen von 153 $\mu\mu$ Durchmesser.

γ	$\mathfrak{J}_{\mathrm{I}}$	$\mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$	$\frac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	$\frac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	P
0°	0,396	0,396	1,028	0,000	0,000
30	0,413	0,329	0,962	0,108	0,112
60	0,468	0,278	0,962	0,253	0,263
90	0,568	0,203	1,000	0,474	0,474
120	0,694	0,177	1,132	0,671	0,593
150	0,804	0,535	1,738	0,350	0,201
180	0,848	0,848	2,201	0,000	0,000

Bedenken gegen die quantitative Gültigkeit dieser oder der Mieschen analogen Resultate liegen kaum vor, da die Teilchendurchmesser größer sind als die Dicken, bei denen die optischen Konstanten makroskopischer Metalle aufhören zu gelten.[1]

---

[1] K. Lauch, Ann. d. Phys. 74. S. 55. 1924.

II. Nicht absorbierende Teilchen.

Ganz anders verhalten sich dielektrische Teilchen. Diese können nämlich, wie wir sehen werden, je nach Umständen mehr nach hinten als nach vorne strahlen, was übrigens in dem Spezialfalle einer unendlich kleinen vollkommen leitenden Kugel, die einem dielektrischen Teilchen unendlich großer Dielektrizitätskonstante äquivalent ist, schon von **Mie** bewiesen war (vgl. seine Fig. 20, S. 430).

Wir nehmen als relativen Brechungsexponenten des Teilchens bezüglich seines Lösungsmittels $m' = 1{,}2$ an. Ist also das Lösungsmittel Wasser ($m_0 = 1{,}33$), so ist für das Teilchen $m = 1{,}60$. Wir berechnen die Strahlung für

$$\alpha = \frac{d\pi}{\lambda'} = 1 \qquad \text{und} \qquad \alpha = 1{,}5\,.$$

Der Durchmesser d, für den die folgenden Tabellen gelten, hängt also davon ab, welche Wellenlänge λ' im Lösungsmittel wir wählen. Nur um zu konkretieren, nehmen wir an, die Wellenlänge in Luft sei $\lambda = 550\ \mu\mu$ und das Lösungsmittel sei Wasser, betonen aber, daß die Ergebnisse für alle Lösungsmittel gelten, für alle Wellenlängen und alle nichtleitende kugelförmige Teilchen, deren relativer Brechungsexponent bezüglich des Lösungsmittels 1,2 ist.

Unter diesen Annahmen wird $d = 131\ \mu\mu$ bzw. $d = 196\ \mu\mu$.

Im ersten Falle ($\alpha = 1$) wird in der **Mie**schen Bezeichnungsweise

$$u_1 = 0{,}8105 \cdot e^{-i\,32{,}70^\circ}; \quad v_1 = 0{,}9469; \quad w_1 = 0{,}8496\,(1 - i);$$
$$u_2 = 0{,}9112 \cdot e^{-i\,1{,}70^\circ}; \quad v_2 = 0{,}9772; \quad w_2 = 1{,}149 - 0{,}05419\,i.$$

Daraus ergibt sich

$$\mathfrak{a}_1 = 0{,}1116 - 0{,}008297\,i; \qquad \mathfrak{p}_1 = 0{,}01349 - 0{,}0001224\,i;$$
$$\mathfrak{a}_2 = 0{,}01111 - 0{,}00004458\,i,$$

und es berechnet sich die folgende Tabelle:

Dielektrische Teilchen von 131 $\mu\mu$ Durchmesser.

γ	$\mathfrak{J}_I$	$\mathfrak{J}_{II}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_I + \mathfrak{J}_{II}}{(\mathfrak{J}_I + \mathfrak{J}_{II})_{90^\circ}}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_I - \mathfrak{J}_{II}}{(\mathfrak{J}_I + \mathfrak{J}_{II})_{90^\circ}}$	P
0°	0,01306	0,01306	1,989	0,0000	0,0000
30	0,01300	0,01101	1,828	0,1516	0,0829
60	0,01280	0,00561	1,402	0,5475	0,3905
90	0,01258	0,00060	1,000	0,9084	0,9084
120	0,01225	0,00187	1,038	0,8285	0,7989
150	0,01206	0,00792	1,522	0,3153	0,2072
180	0,01199	0,01199	1,826	0,0000	0,0000

Das Diagramm Fig. 3 beweist deutlich, daß die Teilchen intensiver nach rückwärts strahlen als nach vorwärts.

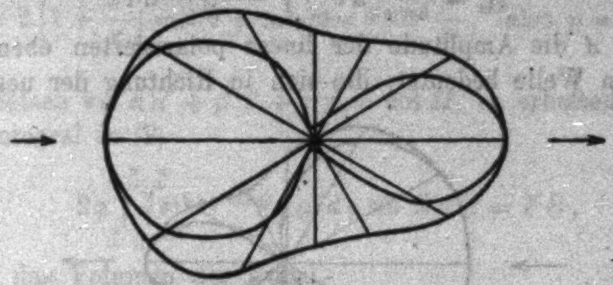


Fig. 3. Dielektrische Teilchen von 131 $\mu\mu$ Durchmesser. $\lambda = 550\ \mu\mu$. Relativer Brechungsexp. 1,2.

Stärker tritt das noch bei dem zweiten von uns berechneten Falle $\alpha = 1{,}5$ zutage. Hier gilt

$$u_1 = 0{,}3080 \cdot e^{-48{,}9^\circ i}; \quad v_1 = 0{,}8443; \quad w_1 = 0{,}1690 - 0{,}5670\,i;$$
$$u_2 = 0{,}7978 \cdot e^{-11{,}7^\circ i}; \quad v_2 = 0{,}9421; \quad w_2 = 1{,}287 - 0{,}3959\,i;$$
$$\mathfrak{a}_1 = 0{,}08531 - 0{,}01720\,i; \quad \mathfrak{p}_1 = 0{,}02728 - 0{,}001717\,i;$$
$$\mathfrak{a}_2 = 0{,}02177 - 0{,}000646\,i,$$

und es ergibt sich die folgende Tabelle:

Dielektrische Teilchen von 196 $\mu\mu$ Durchmesser.

γ	$\mathfrak{J}_{\mathrm{I}}$	$\mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	$\dfrac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})_{90^\circ}}$	P
0°	0,008583	0,008583	1,720	0,0000	0,0000
30	0,008443	0,008416	1,689	0,0270	0,0160
60	0,008071	0,006644	1,478	0,1429	0,0970
90	0,007574	0,002411	1,000	0,5171	0,5171
120	0,007094	0,000063	0,7168	0,7044	0,9826
150	0,006751	0,003486	1,026	0,3271	0,3188
180	0,006628	0,006628	1,328	0,0000	0,0000

Die Verhältnisse werden durch das Diagramm Fig. 4 dargestellt.

Im Gegensatz hierzu behandeln wir jetzt Teilchen, deren optische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ nur sehr wenig von der D.E.C. ε des Lösungsmittels abweicht, und zwar für jede beliebige Form der Partikeln. Dieser Fall läßt sich in aller Strenge behandeln.

Nach Lorentz[1]) leitet sich nämlich in diesem Falle das elektromagnetische Feld aus dem Hertzschen Vektor

$$\mathfrak{Z}_x = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi \varepsilon} A e^{i\nu t} \int \frac{e^{ik(\zeta - R)}}{R} d\tau \tag{1}$$

ab, wo A die Amplitude der linear polarisierten ebenen erregenden Welle bedeutet, die sich in Richtung der negativen

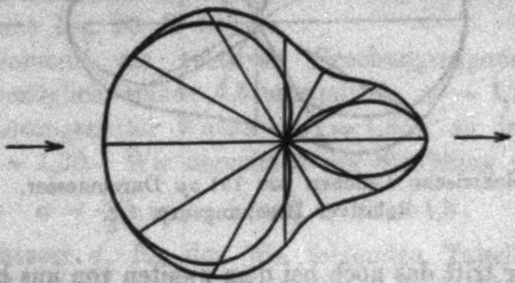


Fig. 4. Dielektrische Teilchen von 196 $\mu\mu$ Durchmesser. $\lambda = 550$ $\mu\mu$ Relativer Brechungsexp. 1,2.

z-Achse fortpflanzt. R ist der Abstand des Aufpunktes x, y, z von einem Punkte ξ, η, ζ des Teilchens, und die Integration erstreckt sich über alle Elemente $d\tau = d\xi\, d\eta\, d\zeta$ der Partikel.

Zur Berechnung der Strahlung interessiert uns nur der Wert von $\mathfrak{Z}$ für sehr große r, so daß die höheren Potenzen von $1/r$ zu vernachlässigen sind, wenn r der Abstand des Aufpunktes vom Schwerpunkte des Teilchens ist. Dann reduziert sich $\mathfrak{Z}$ auf

$$\mathfrak{Z}_x = \frac{\Delta \varepsilon A}{\varepsilon 4\pi r} e^{i\nu\left(t - \frac{r}{v}\right)} \int e^{ik\left[\frac{x}{r}\xi + \frac{y}{r}\eta + \left(\frac{z}{r} + 1\right)\zeta\right]} d\tau \,. \tag{2}$$

v ist hier die Lichtgeschwindigkeit im Lösungsmittel und $k = \frac{2\pi}{\lambda'}$ (λ' Wellenlänge im Lösungsmittel).

Wir wenden (2) zunächst auf Kugeln des beliebigen Radius a an.

Zur Ausführung der Quadratur setzen wir

$$\xi = \varrho\alpha'; \qquad \frac{x}{r} = p\alpha;$$

$$\eta = \varrho\beta'; \qquad \frac{y}{r} = p\beta;$$

$$\zeta = \varrho\gamma'; \qquad \frac{z + r}{r} = p\gamma$$

---

[1]) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig u. Berlin 1916, S. 83.

mit der Bestimmung, daß

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1; \qquad \alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 = 1,$$

so daß

$$p^2 = 2\left(1 + \frac{z}{r}\right) = 2(1 + \cos\vartheta) = 4\cos^2\frac{\vartheta}{2}, \quad \text{also } p = 2\cos\frac{\vartheta}{2}$$

wird.

Setzen wir $\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma' = \cos\Omega$, so erhalten wir für das Integral in (2)

$$(3) \qquad 2\pi \int_0^a \int_0^\pi e^{ik\varrho p\cos\Omega} \cdot \varrho^2 d\varrho \sin\Omega\, d\Omega = V\Theta,$$

wo V das Volumen der Kugel,

$$(4) \qquad \Theta = 3\,\frac{\sin u - u\cos u}{u^3} = 3\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{J_{3/2}(u)}{u^{3/2}}$$

ist, unter $J_{3/2}$ die Besselsche Funktion der Ordnung $3/2$ verstanden, und

$$(5) \qquad u = \frac{4\pi a}{\lambda'}\cos\frac{\vartheta}{2}$$

bedeutet.

So folgt

$$(6) \qquad \mathfrak{Z}_x = \frac{\Delta\varepsilon A}{\varepsilon\cdot 4\pi r}\, e^{i\nu\left(t - \frac{r}{v}\right)}\, V\cdot\Theta.$$

Da $\lim\limits_{u=0}\Theta = 1$ ist, stellt Θ^2 den Faktor dar, mit dem die Lichtintensitäten eines unendlich kleinen Teilchens multipliziert werden müssen, um die eines Teilchens endlicher Dimensionen zu erhalten. Die folgende mittels der Funktionentafeln von Jahnke und Emde berechnete Tabelle gibt Θ^2 als Funktion von u.

u	Θ^2	u	Θ^2	u	Θ^2
0	1,0000	5	0,00326	10	0,00087
1	0,8160	6	0,00704	11	0,00001
2	0,4266	7	0,00163	12	0,00034
3	0,1194	8	0,00016		
4	0,00758	9	0,00126		

Für $\vartheta = \pi$, d. h. in Richtung der Fortpflanzung des einfallenden Lichts ist $u = 0$, also $\Theta^2 = 1$. Für kleinere Werte von ϑ wächst u, und Θ^2 nimmt *im allgemeinen* ab, so daß wir sagen können: *Im allgemeinen* ist die Strahlung um so intensiver, je mehr ihre Richtung mit der des einfallenden Lichts zusammenfällt. Jedoch ist zu bedenken, daß Θ^2 für alle diejenigen Richtungen verschwindet, deren entsprechendes

$$u = \frac{4\pi a}{\lambda'} \cos\frac{\vartheta}{2}$$

eine Wurzel der Gleichung $u = \operatorname{tg} u$ ist.

Für nicht kugelförmige Teilchen entwickeln wir die Exponentialfunktion im Integral von (2) in eine Potenzreihe, wollen uns aber auf die Glieder mit k und k^2 beschränken. Erstere fallen bei der Integration über den Raum fort, da der Ursprung der Schwerpunkt der Partikel ist. So folgt, wenn wir das Integral wieder gleich $V\Theta$ setzen,

$$\begin{aligned} V\Theta = V - \frac{k^2}{2}\Big[\frac{x^2}{r^2}J_x + \frac{y^2}{r^2}J_y + \Big(\frac{z}{r}+1\Big)^2 J_z \\ + 2\Big(\frac{y}{r}\Big(\frac{z}{r}+1\Big)J_{yz} + \Big(\frac{z}{r}+1\Big)\frac{x}{r}J_{zx} + \frac{xy}{r^2}J_{xy}\Big)\Big], \end{aligned}$$

wenn

$$J_x = \int \xi^2 \, d\tau, \quad J_{yz} = \int \eta\zeta \, d\tau \quad \text{usw.}$$

Wir haben also als Faktor, mit dem die Intensitäten eines unendlich kleinen Teilchens multipliziert werden müssen, damit wir die eines endlichen erhalten,

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta^2 = 1 - \frac{k^2}{V}\Big[J_x \sin^2\vartheta\cos^2\varphi + J_y \sin^2\vartheta\sin^2\varphi + 4J_z\cos^4\frac{\vartheta}{2} \\ + 2\Big(J_{xy}\sin^2\vartheta\sin\varphi\cos\varphi + 2J_{yz}\sin\vartheta\cos^2\frac{\vartheta}{2}\sin\varphi \\ + 2J_{zx}\sin\vartheta\cos^2\frac{\vartheta}{2}\cos\varphi\Big)\Big], \end{aligned} \right.$$

eine von der Form und Orientierung der Partikel sowie von der Beobachtungsrichtung abhängige Funktion.

Beobachtet man nicht ein Einzelteilchen, sondern viele ungeordnete Partikeln in einem Lösungsmittel, so wird der Mittelwert

$$(8) \quad \overline{\Theta^2} = 1 - \frac{k^2 J}{V}\Big(\sin^2\vartheta + 4\cos^4\frac{\vartheta}{2}\Big) = 1 - \frac{2k^2 J}{V}(1+\cos\vartheta),$$

wo

$$J = \frac{J_1 + J_2 + J_3}{3}$$

der Mittelwert der drei Hauptträgheitsmomente ist.

Auch in diesem Falle strahlt das System also mehr nach vorn ($\vartheta > \pi/2$) als nach hinten ($\vartheta < \pi/2$).

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei nicht absorbierenden Teilchen je nach den Bedingungen die Strahlung größerer Partikeln nach vorn oder nach hinten intensiver sein kann.

III. Experimentelle Prüfung.

Um in konkreten Fällen die Erscheinung der besprochenen unsymmetrischen Strahlung in einfacher Weise qualitativ beobachten und entscheiden zu können, in welcher Richtung die Teilchen besonders das Licht abbeugen, benutzte ich die Versuchsanordnung der Fig. 5. Ein paralleles Strahlenbündel wird mittels der rechtwinkligen Prismen P_1 und P_2 in zwei gleiche Teile geteilt und mit Hilfe der Prismen P_1' und P_2' sowie der Spiegel S_1 und S_2 als parallele Strahlen r_1 und r_2 entgegengesetzter Richtung durch den würfelförmigen Glastrog C gesandt.

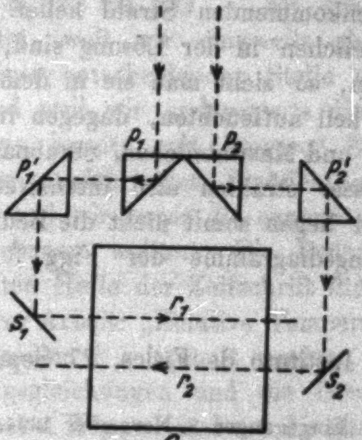


Fig. 5.

Füllt man den Trog mit einer kolloidalen Silberlösung oder mit Zigarettenrauch und blickt, hinter S_1 stehend, unter spitzem Winkel von oben auf die Strahlen, so erscheint r_2 heller als r_1, d. h. die Teilchen strahlen stärker nach vorne als nach hinten. Um sich zu überzeugen, daß dieser Unterschied nicht etwa in ungleichen Beleuchtungsintensitäten seine

Ursache hat, braucht man sich nur hinter S_2 zu stellen und von dort schräg nach unten auf die Strahlen zu sehen. Sofort erscheint r_1 heller. Besonders deutlich wird die Erscheinung, wenn man in den gemeinsamen Strahlengang des parallelen Lichtbündels ein so stark absorbierendes Farbenfilter (z. B. blaues und grünes Glas gleichzeitig) einschaltet, daß der eine der beiden Strahlen r_1 und r_2 sehr schwach erscheint. Der andere ist dann deutlich sichtbar und der Kontrast sehr auffallend. Nebenbei bemerkt sieht man bei Beleuchtung mit weißem Licht in Silberlösungen die beiden Strahlen in verschiedenen Farbentönen, was sich durch die Verschiedenheit der Strahlungsdiagramme für verschiedene Wellenlängen erklärt.

Auch in Gummigutt- und Mastixtrübungen sah ich stets den mir entgegenkommenden Strahl heller. Wenn zufällig einige größere Teilchen in der Lösung sind, wie etwa Staub oder Luftbläschen, so sieht man sie in dem Strahl, der auf einen zukommt, hell aufleuchten, dagegen im anderen nicht.

Gummigutt- und Mastixteilchen, Staubpartikeln und Luftbläschen in Wasser strahlen also intensiver nach vorn als nach hinten, hier liegen somit nicht die Bedingungen vor, für die die Strahlungsdiagramme der Figg. 3 und 4 charakteristisch sind.

La Plata, Instituto de Física, 27. Sept. 1924.

(Eingegangen 8. November 1924.)

3. *Bemerkung*
zu der Arbeit des Hrn. Arthur v. Hippel:
„Die Theorie des Thermomikrophons“;[1]
von J. Friese und E. Waetzmann.

Zu der in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift erschienenen interessanten Arbeit — und zwar speziell zu dem Abschnitt B 2a, S. 525 bis 532 — sei uns eine kurze Bemerkung gestattet, weil wir einerseits glauben, daß Hrn. v. Hippel an einer entscheidenden Stelle ein Irrtum untergelaufen ist, und weil wir andererseits die Berechnung des gleichen Problems bereits seit längerer Zeit fertig liegen haben.[2] Mit der ausführlichen Veröffentlichung hatten wir bisher gezögert, weil wir zuvor die experimentellen Resultate noch weiter ausbauen wollten. Die Rechnungen sollen in einem der nächsten Hefte der Zeitschrift für Physik als Fortsetzung zu unserer Arbeit: „Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen“[3] mitgeteilt werden.

Die Ausgangsgleichungen und die Grenz(Übergangs-)bedingungen sind bei v. Hippel und uns die gleichen; nur haben wir das Strahlungsglied im Ansatz fortgelassen und seinen Einfluß erst später diskutiert. Die von v. Hippel angegebene Lösung (11) seiner Differentialgleichung (10) wird aber der notwendig zu stellenden Bedingung nicht gerecht, daß im Unendlichen die Temperaturschwankungen der Luft ungestört bleiben. Es hätte die von Hankel[4] angegebene Kombination der beiden partikulären Lösungen der Besselschen Differentialgleichung (10) benutzt werden müssen. Verfährt man in dieser

---

[1] Ann. d. Phys. 75. S. 521. 1924.

[2] Vorgetragen in der Sitzung der Naturw. Sektion der Schles. Gesellschaft f. vaterländische Kultur vom 23. VII. 1924.

[3] Zeitschr. f. Physik, 29. S. 110. 1924.

[4] Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 94.

Weise, so kommt man zu einem Resultat, das für Platindraht in Fig. 1 dargestellt ist. Als Abszisse ist das Produkt nR^2 (n Schwingungszahl pro sec, R Drahtradius in cm) aufgetragen und als Ordinate das Verhältnis V der Temperaturamplitude im Drahte zur Temperaturamplitude in Luft.

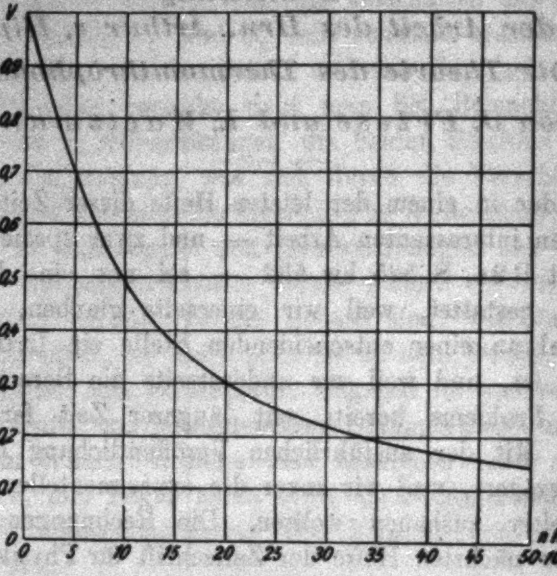


Fig. 1.

Um den Unterschied in den beiderseitigen Resultaten zu charakterisieren, geben wir ein Zahlenbeispiel: Für einen 10 μ-Draht und die Schwingungszahl 100 pro sec gibt v. Hippel (S. 531) für das Verhältnis V den Wert 0,00042 an, während sich aus unserer Kurve der Wert 0,253 ergibt.

Breslau, Physikal. Institut, 20. November 1924.

(Eingegangen 21. November 1924.)

4. *Über einige Periodizitätseigenschaften von mechanischen Systemen und Quantentheorie;*

von Gleb Wataghin in Turin.

§ 1. Hr. **Ehrenfest** hat die Vermutung ausgesprochen[1]): wenn in einem mechanischen System von $\varkappa$ Freiheitsgraden die kanonischen Veränderlichen $q_1 q_2 \ldots q_\varkappa p_1 \ldots p_\varkappa$ eine Entwicklung in u-fache Fourierreihen gestatten, und wenn man mit ϱ die Dimension desjenigen Gebietes im (q, p)-Raum bezeichnet, welches durch die Bahn des Systems überall dicht erfüllt wird, so gilt

$$u = \varrho \,. \tag{1}$$

Hier muß noch u seinen Minimalwert haben, d. h. es dürfen zwischen den Frequenzen $\nu_1 \nu_2 \ldots \nu_u$ der Fourierentwicklung keine Beziehungen vom Typus

$$m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2 + \ldots + m_u \nu_u = 0 \tag{1'}$$

mit ganzzahligen m_i bestehen.

Wir wollen diese Vermutung analysieren und versuchen, allgemein die Beziehungen zwischen den drei Zahlen u, ϱ und $\varkappa$ zu erhalten. So gelangen wir zu dem Resultat: *obwohl im allgemeinen der Fall $u > \varkappa$ (und sogar $u > 2 \varkappa$) vorkommen kann, ist dieser Fall speziell für die stationären Zustände der Atome auszuschließen, da, wenn $u > \varkappa$ ist, die Kräfte kein Potential haben, und also kein Energieintegral existieren kann.*

§ 2. Ist eine Funktion $q(w_1 w_2 \ldots w_u)$ in eine trigonometrische Reihe entwickelbar:

$$q = \sum_i U_i, \tag{2}$$

wo U_i ganze rationale Funktionen der Argumente:

$$\sin 2\pi w_r \,, \qquad \cos 2\pi w_s \,, \qquad (r,\, s = 1,\, 2,\, 3 \ldots u)$$

---

[1] Zeitschr. f. Phys. 19. Heft 4. November 1923. S. 242 „Kann die Bewegung eines Systems von s Freiheitsgraden mehr als $(2s-1)$fach periodisch sein?“

sind, so ist sie ersichtlich auch periodisch in jeder der Variabeln w_r (Periode 1), also:

$$q(w_1 + m_1, w_2 + m_2, \ldots w_u + m_u) = q(w_1 w_2 \ldots w_u), \tag{3}$$

wo $m_1 m_2 \ldots m_u$ beliebige ganze Zahlen sind.

Umgekehrt, ist die Funktion $q(w_1 w_2 \ldots w_u)$ überall einwertig bestimmt, stetig und periodisch in jeder Variabeln w_r, so folgt aus der Periodizitätseigenschaft (3), daß q in eine gleichmäßig konvergente Reihe vom Typus (2) entwickelbar ist.[1])

Insbesondere ist $q(w_1 \ldots w_u)$ eine ganze Funktion von w_r, so ist die Reihe (2) eine u-fache Fourierreihe[2]):

$$q = \sum C_{s_1 s_2 \ldots s_u} e^{2\pi i (s_1 w_1 + s_2 w_2 + \ldots s_u w_u)}. \tag{2'}$$

Diese Bemerkungen interessieren uns nur, um festzustellen, daß alle mechanischen Systeme von bedingt-periodischem Charakter, insbesondere auch diejenigen, die mittels der Uniformisierungsvariablen, im Sinne **Bohrs**, beschrieben werden können, folgende Eigenschaften aufweisen:

Annahme A: Die Bewegungsgleichungen für diese Systeme können dadurch erhalten werden, daß man die kanonischen Veränderlichen $q_i p_i$ mittels einer Anzahl u von gewissen Variablen w_r ausdrückt, in denen alle q_i, p_i periodisch sind mit der Periode 1 [also gelten die Beziehungen vom Typus (3)]:

$$\begin{cases} q_i = q_i(w_1 w_2 \ldots w_u), \\ p_i = p_i(w_1 w_2 \ldots w_u) \qquad i = 1, 2 \ldots \varkappa. \end{cases} \tag{4}$$

Diese Variablen sind aber während der Bewegung lineare Funktionen der Zeit:

$$w_1 = v_1 t + \delta_1, \qquad w_2 = v_2 t + \delta_2 \ldots w_u = v_u t + \delta_u, \tag{5}$$

so daß die Bewegungsgleichungen mittels der Substitution von (5) in (4) entstehen:

$$\begin{cases} q_i = q_i(v_1 t + \delta_1 \ldots v_u t + \delta_u), \\ p_i = p_i(v_1 t + \delta_1 \ldots v_u t + \delta_u), \qquad i = 1, 2 \ldots \varkappa. \end{cases} \tag{6}$$

---

[1]) Siehe **Piers Bohl**, Dissertation. Dorpat 1893. S. 13. Diese Dissertation war mir, während ich diese Arbeit schrieb, unbekannt; ich wurde auf sie von den Herren **A. Sommerfeld** und **H. Bohr** in liebenswürdiger Weise hingewiesen.

[2]) **Weierstrass**, Ges. Werke. Einige auf die Theorie der analytischen Funktionen sich beziehende Sätze.

Wir setzen noch voraus, daß zwischen den Frequenzen ν_i keine lineare Beziehung vom Typus (1') mit ganzzahligen Koeffizienten m_i bestehen.

Für die Stetigkeit der Bewegung muß man auch die Stetigkeit der Funktionen (4) *annehmen.*

Im folgenden betrachten wir allgemein Systeme, die die eben zitierten Eigenschaften besitzen. Alle Beweise können leicht für den von Ehrenfest betrachteten Fall (a. a. O. § 4) mit kleinen Modifikationen wiederholt werden.

Man betrachte momentan in (4) die w_i als unabhängige Variablen. Jedem Wertesystem der w_i wird ein Phasenpunkt $(q_1 \dots q_\varkappa, p_1 \dots p_\varkappa)$ in dem $2\varkappa$-dimensionalen (q, p)-Raum korrespondieren. Verändern sich alle w_i stetig zwischen den Grenzen $0 < w_i < 1$, so beschreibt der Bildpunkt im (q, p)-Raum ein Gebiet, das wir G-Gebiet nennen wollen. Verändern sich die w_i von $-\infty$ bis $+\infty$, so wird im Phasenraume, dank der Periodizität der q_i, p_i, dasselbe Gebiet G erzeugt (vgl. 3). Es ist klar, daß der Anfangspunkt und die ganze Bahn des Systems in dem Gebiete G sich befinden.

Wir behaupten nun, daß die Bahn das eben definierte Gebiet G überall dicht erfüllt.

Für den Beweis wählen wir nach Belieben einen Punkt $(q_1{}^0 \dots q_\varkappa{}^0, p_1{}^0 \dots p_\varkappa{}^0)$ aus dem Gebiete G und es seien $w_1{}^0 w_2{}^0 \dots w_\varkappa{}^0$ die zugehörigen Werte von w_i.

Nach unserer Annahme (A) gelten für das System die Bewegungsgleichungen in der Form (6). Wir werden zeigen: wenn man die Konstanten δ_i (d. h. die Anfangswerte von w_i) nach Willkür wählt, und also einen beliebigen Punkt im G-Gebiet als Anfangspunkt betrachtet, so gibt es immer unendlich viele Werte der Zeit t, für welche der Bahnpunkt (q_i, p_i) jedem nach Willkür vorgeschriebenen Punkte $(q_i{}^0, p_i{}^0)$ im G-Gebiet beliebig nahe kommt.

(Man beachte, daß der Punkt $(q_i{}^0, p_i{}^0)$ nicht ein Punkt der Bahn zu sein braucht.)

Wir müssen also zeigen, daß die Ungleichungen

$$(7) \qquad |q_i - q_i{}^0| < \varepsilon, \qquad |p_i - p_i{}^0| < \varepsilon, \qquad i = 1, 2 \dots \varkappa$$

durch passende Wahl von t immer befriedigt werden können. Da aber die Funktionen (4) stetig und periodisch (mit

Periode 1) sind, genügt es für das Bestehen von (7), daß die Differenzen $|w_i - w_i^0|$ nahe ganzen Zahlen seien, also die Beziehungen

$$w_i^0 - \delta_i - \nu_i t = m_i + \eta_i \tag{7'}$$

mit ganzzahligen m_i und $|\eta_i| < \eta$, wo η beliebig klein ist, befriedigt werden können. (Die Addition und Substraktion ganzer Zahlen zu w_i ändert nicht die Werte von q_i, p_i.)

Wir bezeichnen mit $R(x)$ den Rest, der verbleibt, wenn man von der reellen Größe x den ganzen Teil substrahiert, falls $x > 0$ ist, oder die Differenz zwischen x und der nächsten kleineren ganzen Zahl, falls $x < 0$ ist. Also ist

$$0 < R(x) < 1\,. \tag{8}$$

Dann können wir unsere Aufgabe folgendermaßen formulieren: Wir müssen solche Werte von t suchen, daß die Reste $R(\nu_i t)$ sich von den korrespondierenden Resten $R(w_i^0 - \delta_i)$ nur um unendlich kleine Größen η_i unterscheiden. (Wir beschränken uns auf die Annahme, daß alle $\nu_i > 0$ sind. Die eventuelle Modifikation für $\nu_i < 0$ sind ersichtlich leicht einzuführen.) Die Möglichkeit, solche Werte von t zu finden, folgt unmittelbar aus einem bekannten Theorem, das wir hier erläutern[1]):

Betrachtet man ein System von Variablen $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_u$ als Cartesische Koordinaten in einem u-dimensionalen Raume, so erfüllen die Punkte $(\xi_1, \xi_2 \dots \xi_u)$ die mittels der Gleichungen

$$\xi_1 = R(\nu_1 t)\,, \qquad \xi_2 = R(\nu_2 t) \dots \xi_u = R(\nu_u t) \tag{9}$$

definiert sind und durch stetige Veränderung von t zwischen 0 und ∞ entstehen, den Einheitswürfel überall dicht.

Betrachtet man jetzt einen anderen Punkt dieses Raumes:

$$\xi_1^0 = R(w_1^0 - \delta_1)\,, \quad \xi_2^0 = R(w_2^0 - \delta_2) \dots \xi_u^0 = R(w_u^0 - \delta_u) \tag{10}$$

so wird ersichtlich [siehe (8)] dieser Punkt auch im Innern des Einheitswürfels sein. Nach eben zitiertem Theorem gibt es also unendlich viele Werte von t, für welche der Punkt (9) dem Punkte (10) beliebig nahe kommt, so daß alle Differenzen $\xi_i - \xi_i^0 = R(\nu_i t) - R(w_i^0 - \delta_i)$ beliebig klein werden. Mithin sind die Beziehungen (7'), (7) und also das ganze Theorem bewiesen.

---

[1]) Siehe z. B. Perron, Irrationalzahlen, S. 156. 1921.

Ist der Punkt q_ι^0, p_ι^0 ein Bahnpunkt, so folgt aus unserem Satze, daß das System zu der Gestalt und Stellung, die es einmal eingenommen hat, immer wiederkehrt[1]) und nähert sich diesen früher angenommenen Zuständen beliebig an, ohne mit ihnen zusammenzufallen.

Sind auch $\frac{\partial q_\iota}{\partial w_r}, \frac{\partial p_\iota}{\partial w_r}, \frac{\partial q_\iota}{\partial t} = \sum_r v_r \frac{\partial q_\iota}{\partial w_r}, \frac{\partial^2 q_\iota}{\partial t^2}$ usw. stetig, so kehren die Werte auch dieser Funktionen (die periodisch in w_ι sind) mit $\dot{q}_\iota, p_\iota$ zu den Anfangswerten zurück; die Bewegung verhält sich also tatsächlich quasiperiodisch.

§ 3. Das Problem über die Beziehungen zwischen ϱ, u und $\varkappa$ (ϱ Dimensionszahl, u-Periodizitätszahl und $\varkappa$ die Zahl der Freiheitsgrade) kann jetzt näher analysiert werden. *ϱ ist direkt die Dimensionszahl des G-Gebietes.* Die erste Folgerung aus dem eben bewiesenem Satze ist, daß *ϱ den Wert u nicht überschreiten kann:*

$$\varrho < u\,. \tag{11}$$

Doch können im allgemeinen u und ϱ größer als $\varkappa$ sein. Man erkennt sofort, daß *der Wert von ϱ die Charakteristik der Matrix ist:*

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial q_1}{\partial w_1} & \frac{\partial q_2}{\partial w_1} & \cdots & \frac{\partial q_\varkappa}{\partial w_1} & \frac{\partial p_1}{\partial w_1} & \cdots & \frac{\partial p_\varkappa}{\partial w_1} \\ \frac{\partial q_1}{\partial w_2} & \frac{\partial q_2}{\partial w_2} & \cdots & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial q_1}{\partial w_u} & \frac{\partial q_2}{\partial w_2} & \cdots & & & & \frac{\partial p_\varkappa}{\partial w_u} \end{matrix}\right| . \tag{12}$$

Nennen wir diese Charakteristik m ($m < u$), so ist $\varrho = m < 2\varkappa$. Doch genügen unsere Annahmen für die Bestimmung dieser

---

[1]) Es sei z. B. $w_\iota^0 = \delta_\iota$, d. h. der Punkt $(q_\iota^0 p_\iota^0)$ der Anfangspunkt der Bewegung. Dann genügt es zu zeigen, daß unendlich viele solche Zeitpunkte t existieren, für welche alle Produkte $\nu_\iota t$ nahe ganze Zahlen sind. Dies aber folgt aus dem wohlbekannten Satze, der für unabhängige Frequenzen [siehe (1)] gilt: man kann alle ν_ι mit solcher Annäherung durch rationale Brüche ϱ_ι/σ mit gemeinsamem Nenner darstellen, daß, die Differenzen $|\nu_\iota - \varrho_\iota/\sigma|$ noch mit dem Nenner multipliziert, beliebig klein werden. (Dies wird erwähnt z. B. schon bei **Kronecker** und **Hermite**. **Kronecker**: „Die Periodensysteme von Funktionen reeller Variablen". Berl. Königl. Akad., Berlin 1884. 29. S. 1071; **Hermite**: „Sur la fonction exponentielle". Ges. W.)

Charakteristik nicht. In der Tat, aus der Voraussetzung der Periodizität der Funktionen (4) kann man ersichtlich keinen Schluß über die Beziehungen zwischen diesen ziehen. Man muß also unsere Annahmen über die Funktionen (4) etwas spezialisieren. Z. B. kann man annehmen, daß unsere u-Variablen $w_1 w_2 \ldots w_u$, die uns etwas künstlich die Erledigung der Bewegungsgleichungen ermöglichten, *nur einen Teil eines neuen Systems von* $2\varkappa$ *unabhängigen Veränderlichen* $(u < 2\varkappa)$ *bilden, von denen alle anderen* $(2\varkappa - u)$ *Variablen konstant während der Bewegung bleiben.* Dies ist der häufigste Fall, der insbesondere bei den Uniformisierungsvariablen von Bohr auftritt. Dann aber ist $\frac{\partial (w_1 \ldots w_u w_{u+1} \ldots w_{2\varkappa})}{\partial (q_1 \ldots q_\varkappa p_1 \ldots p_\varkappa)} \neq 0$ also notwendig $m = u$ und *in diesem Falle ist die* $(u = \varrho)$*-Vermutung von P. Ehrenfest richtig,* d. h.

$$\varrho = u$$

für die gewöhnlichen Winkelvariablen, für die Uniformisierungsvariablen im Sinne Bohrs und allgemein für Variablen, die obige Annahme (A) erfüllen.

§ 4. Für die Quantentheorie ist besonders interessant die Frage, ob der Fall $u > \varkappa$ vorkommen kann oder nicht (wie es Hr. P. Ehrenfest in seiner Abhandlung, a. a. O. § 6 erwähnt). Wir behaupten, daß im allgemeinen der Fall $u > \varkappa$ wirklich vorkommen kann, doch *haben dann die Kräfte kein Potential, also das System ist kein konservatives System.* Daraus folgt, daß für stationäre Zustände der Atome dieser Fall auszuschließen ist.

Für die erste Behauptung mag ein Beispiel genügen: Es handle sich um eine Art von Lissajous Bewegung mit zwei Freiheitsgraden. Die Bewegung eines Massenpunktes in der (x, y)-Ebene $(x, y$-rechtwinklige kartesische Koordinaten) sei durch folgende Gleichungen gegeben:

$$(13) \qquad \begin{cases} x = a_1 \sin 2\pi w_1 + a_2 \sin 2\pi w_2 , \\ y = a_3 \sin 2\pi w_3 + a_4 \sin 2\pi w_4 + a_5 \sin 2\pi w_5 , \end{cases}$$

$$(13') \qquad w_1 = t, \quad w_2 = \sqrt{2}\, t, \quad w_3 = \sqrt{3}\, t, \quad w_4 = \sqrt{5}\, t, \quad w = \sqrt{7}\, t.$$

Ist die Masse des Punktes gleich 1, so ergeben sich für die Impulse folgende Ausdrücke:

$$(14)\begin{cases} p_x = \dfrac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial x'} = x' = 2\pi a_1 \cos 2\pi t + 2\pi\sqrt{2}\, a_2 \cos 2\pi\sqrt{2}\, t = \\ \qquad\qquad = 2\pi(a_1 \cos 2\pi w_1 + \sqrt{2}\, a_2 \cos 2\pi w_2), \\ p_y = \dfrac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial y'} = y' = 2\pi(\sqrt{3}\, a_3 \cos 2\pi w_3 + \sqrt{5}\, a_4 \cos 2\pi w_4 + \\ \qquad\qquad + \sqrt{7}\, a_5 \cos 2\pi w_5) \end{cases}$$

und analog für die Kraftkomponenten:

$$(15)\begin{cases} X = \dfrac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2(a_1 \sin 2\pi w_1 + 2a_2 \sin 2\pi w_2) = \\ \qquad\qquad -4\pi^2 x - 4\pi^2 a_2 \sin 2\pi w_2, \\ Y = \dfrac{d^2y}{dt^2} = -12\pi^2 y - 4\pi^2(2a_4 \sin 2\pi w_4 + 4a_5 \sin 2\pi w_5). \end{cases}$$

Die Formeln (14) gestatten folgende Deutung: die ersten Glieder stellen eine quasielastische Bindung dar, alle anderen zeitlich-periodische Kräfte, die sich der quasielastischen Kraft überlagern. Ein solches System kann man leicht konstruieren (z. B. mit **Righis** Doppelpendel). Nun haben wir aber $\varkappa = 2$, $u = 5$. Mithin ist *die Möglichkeit* $u > 2\varkappa$ *bewiesen.*

Für die zweite Behauptung beschränken wir unseren Beweis auf dasselbe Beispiel. Der allgemeine Fall ist in ganz ähnlicher Weise zu behandeln. Aus (13) folgt, daß die Bahn in der (x, y)-Ebene ein Rechteck überall dicht erfüllt. Aus dem oben bewiesenem Theorem folgt aber unmittelbar, daß die Bahn des Phasenpunktes (x, y, x', y') eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit erfüllen wird, da hier das G-Gebiet die Dimension $\varrho = 4$ hat. In der Tat: $\dfrac{\partial(x\,y\,x'\,y')}{\partial(w_1\,w_2\,w_3\,w_4)} \neq 0$, also $m = \varrho = 4$, vgl. (12). Daraus erhellt, daß zwischen $x\,y\,x'\,y'$ keine Energiegleichung bestehen kann. Dies wird immer der Fall, wenn $u \geqq 2\varkappa$ und $m = 2\varkappa$ ist. Für $\varkappa < u < 2\varkappa$ muß man andere Betrachtungen heranziehen, die wir an demselben Beispiel erläutern wollen.

Wählt man einen beliebigen Punkt $(x_1\,y_1)$ des Rechteckes, welches von der Bahn erfüllt wird $(|x_1| \leqq |a_1| + |a_2|$, $|y_1| \leqq |a_3| + |a_4| + |a_5|)$, so ist es möglich, falls $u > 2$ (im allgemeinen, falls $u > \varkappa$) ist, ihm unendlich viele, um endliche Größen voneinander verschiedene Wertesysteme der Variablen w_i zuzuordnen. Es seien $w_1{}^0\, w_2{}^0 \ldots w_5{}^0$ und $w_1{}' \ldots w_5{}'$ zwei solche Wertesysteme. Da die zugehörigen Frequenzen unabhängig sind, so ist es immer möglich, unendlich viele solche Zeitpunkte t^0 und t' zu bestimmen, für welche die Differenzen $|w_i^0 - \nu_i t^0|$ und $|w_i' - \nu_i t'|$ beiliebig nahe ganze Zahlen sind (siehe Kronecker, a. a. O.). Dann aber sind die den Zeitpunkten t^0 und t' zugehörigen Bahnpunkte unendlich benachbart, da beide von dem Punkte $x_1 y_1$ in unendlich kleiner Entfernung liegen.

Doch sind die Kraftkomponenten in diesen zwei Bahnpunkten nach (15) um endliche Größe voneinander verschieden, da im allgemeinen die dem Punkte $(x_1 y_1)$ zugehörigen Wertesysteme w_i^0 und w_i' nicht zu denselben Werten von x'', y'' führen [siehe (15)]. In diesem Falle kann ersichtlich kein Potential existieren. Die Kräfte müssen explizite von der Zeit abhängen. Das System kann kein konservatives System sein.

Für die Atome muß man aber annehmen auf Grund der Frequenzbedingung und der Deutung der Spektralterme, daß in stationären Zuständen die Energie des Systems erhalten bleibt (das ist die Definition der stationären Zuständen selbst). Mithin ist unsere Behauptung, daß der Fall $u > \varkappa$ für Atome auszuschließen ist, gerechtfertigt.

Es sei erwähnt, daß die Quantenregeln bisher nur für den Fall $u < \varkappa$ aufgestellt sind.

Turin, September 1924.

(Eingegangen 17. November 1924.)

5. *Experimentaluntersuchungen über Kontaktelektrisierung von staub- und wolkenförmig zerteilten Körpern, speziell von Schnee als gewitterbildendem Faktor*[1];

von A. Stäger.

Auf Grund meteorologischer Beobachtungen und gestützt auf die statistisch erwiesene Tatsache, daß Wärme- und Wirbelgewitter immer in Verbindung mit Cirruswolken auftreten, sieht Prof. A. Gockel im Umherwirbeln von Schnee, Eisnadeln, Graupeln und Wassertröpfchen durch böige, turbulente Luftströmungen eine Ursache der Gewitterelektrizität; auf seine Veranlassung unternahm ich es, zu untersuchen, unter welchen näheren Umständen die genannten Faktoren, nämlich Wasser im festen Aggregatzustand und Wind, so bedeutende Elektrizitätsmengen freimachen können, wie sie zur Erklärung der Gewitterelektrizität notwendig sind. Die Versuche, die ich mit Schnee und Eis ausführte, ergänzte ich durch solche mit anderen staubartig zerteilten Körpern, auch durch solche mit Mikrokristallen.

Ein Teil der Versuche bestand darin, daß ein kleines Häufchen eines Pulvers oder ein Flöckchen von Mikrokristallen durch eine Luftströmung auseinandergeblasen wurde, wobei sich das Häufchen oder Flöckchen in eine große Zahl von kleinen und kleinsten Teilchen auflöste und die umgebende Luft für kürzere oder längere Zeit damit erfüllte. Dieser Zustand disperser Zerteilung von kleinen Teilchen sei kurz „Wolke“ bezeichnet. Im allgemeinen Fall ist eine derart entstandene Wolke geladen; sie erteilt dem Raum, den sie einnimmt, eine Raumladung. Die Elektrisierung durch Auseinanderblasen eines Staubhäufchens sei nach W. A. Douglas Rudge[2]), der derartige Versuche zuerst anstellte und auch auf ihre Bedeutung zur Erklärung der elektrischen Erscheinungen bei atmosphärischen Staubaufwirbelungen und Sandstürmen hinwies, Rudgeeffekt genannt. Die Wichtigkeit seiner Untersuchungen für die Erklärung der Gewitterelektrizität geht aus seinen eigenen Beobachtungen über die Elektrizitätsentwicklung in Staubwirbeln in der freien Atmosphäre und ähnlichen Untersuchungen von K. Kähler1) hervor, ferner aus den Beobachtungen von Beyersdorfer und Kercher2) über blitzähnliche Entladungen in einer Straßenstaubwolke und Staubexplosionen in Zuckerfabriken.

---

[1]) Auszug aus meiner in Freiburg in der Schweiz am Institut für Kosmische Physik ausgeführten Dissertation. (1924.)

[2]) W. A. Douglas Rudge, Phil. Mag. **25**. S. 481. 1913 u. Proc. Roy. Soc. **90**. S. 256 und 574. 1914.

Da mir die von Rudge angewandten Methoden z. T. nicht einwandfrei erscheinen, ist es zunächst notwendig, die verschiedenen zum Nachweis von Raumladungen dienenden Methoden zu besprechen:

I. Rudge verwendete zum „Auffangen" der Wolken feine *Drahtgitter in trockenem Zustand;* es geht aus meinen unten beschriebenen Versuchen hervor, daß solche trockene Gitter sehr leicht Versuchsfehler durch Elektrisierung des Staubs am Gitter bedingen. Diese Elektrisierung eines Gitters durch ein Pulver, die übrigens von den Lichtenbergschen Figuren her bekannt ist, habe ich „Gittereffekt" genannt.

II. Aus diesem Grund wendete ich häufiger die von Thomson vorgeschlagene Methode der Bestimmung der Raumladung mittels eines Drahtkäfigs an. Auf dem Käfig brachte ich einen Wassertropfkollektor an, dessen Tropfrohr isoliert durch das Drahtgitter hindurchgeführt wurde; der Druck war so eingestellt, daß sich der Wasserstrahl in der Mitte des Käfigs in Tropfen auflöste. Der Tropfkollektor war mit einem Lutzschen Saitenelektrometer verbunden und der Käfig geerdet. Die von Thomson für den würfelförmigen Käfig aufgestellte Formel lautet:

$V = 0{,}712 \cdot a^2 \cdot r$, wobei V das Potential in der Käfigmitte in E. S. E.
a die Seitenlänge in cm.
r die Ladungsdichte pro cm^3.

---

1) K. Kähler, Meteorolog. Zeitschr. 39. S. 293. 1922.

2) P. Beyersdorfer und F. Kercher, Meteorolog. Zeitschr. S. 395. 1922.

Der von mir verwendete Käfig hatte eine Seitenlänge von 100 cm; infolgedessen war die freie Ladung im m^3 $\frac{V'}{2{,}186}$, wenn V' das Potential in Volt bedeutet.

III. Oft verwendete ich nur den Tropfkollektor ohne Käfig an einem vom Erdfeld geschützten Ort, Laboratorium; dies jedoch nur für qualitative Messungen.

IV. Die Verwendung *nasser Platten* und *nasser Gitter* stellt die von **Rudge** angewendete und von mir verbessserte Methode dar. Nur solche schließen Fehlerquellen durch Gittereffekt völlig aus, vorausgesetzt, daß die Wolkenelemente klein genug sind; bei größern Teilchen habe ich die Auffanggeräte mit Glycerin bestrichen.

V. Handelte es sich darum, in einer Wolke die positiven und negativen Teilchen getrennt nachzuweisen, so habe ich eine Kombination von II und IV angewendet, d. h. die größeren Teilchen mit einer nassen oder klebrigen Platte aufgefangen und die kleineren, lange in der Luft schwebenden mit dem Tropfkollektor nachgewiesen; die Methode stützt sich auf die Erkenntnis, daß Ladungen verschiedenen Vorzeichens auf Teilchen verschiedener Größe sitzen.

VI. Mit Hilfe einer geladenen Leydenerflasche war es mir, allerdings nur bei einer bestimmten Substanz, Metaacetaldehyd, die ich in Flockenform verwendete, möglich, positive und negative Teilchen durch Anziehung und Abstoßung nachzuweisen.

Experimenteller Nachweis der Existenz von positiven und negativen Teilchen in einer Wolke.

Rudge war zuerst[1] der Ansicht, daß alle Teilchen einer Wolke die gleiche Ladung besitzen und daß die entgegengesetzte Ladung in Form von Luftionen auftrete. Diese Ansicht änderte er jedoch später dahin, daß er annahm, ein und dieselbe Wolke bestehe aus positiven und negativen Teilchen. Er sagte zuerst: „Nearly all kinds of finely dividet material when blown into a dustcloud by a current of air, give rise to electrical charges upon the dust and upon the air.“ — In einer späteren Arbeit[2] betrachtete **Rudge** eine Wirkung zwischen den einzelnen Wolkenelementen als Ursache der Elektrisierung. Er sagt: „The friction between particles of similar material apparently produces sufficent electrification to account for the charges observed.“

---

[1] **W. A. Douglas Rudge**, Phil. Mag. Vol. 25. S. 6 1913. S. 494: On the electrification, associated with Dustclouds.

[2] Id. Lond. Roy. Soc. Proc. Ser. A. 90. S. 272. 1914.

Ich legte aus dem Grunde Wert auf den Nachweis des räumlich getrennten Vorhandenseins negativer und positiver Teilchen in einer Wolke, weil Rudge diesen Nachweis wohl versucht, aber nicht unter Ausschluß des Gittereffektes durchgeführt hatte.

Mir gelang der Nachweis der verschiedenen Ladungen deutlich bei verschiedenen Substanzen, so z. B. bei Reispuder nach den unter II und III beschriebenen Methoden.

Durch Aufwirbeln von einigen Kubikzentimetern Puder innerhalb des Faradayschen Käfigs durch Blasen mit einer Luftpumpe ergab sich eine negative Raumladung, solange ich mit der Pumpe neues Material nachfolgen ließ. Stellte ich die Pumpe ab, so setzten sich die größeren negativen Teilchen und es folgte die positive Nachwirkung der lange schwebenden kleinsten Teilchen.

Mit feuchtem Gitter habe ich leicht die negativen, größeren Puderteilchen aufgefangen. Es gelingt — obwohl nur sehr schwer — durch Aussuchen eines geeigneten Abstandes und geeigneter Richtung, dem Gitter eine schwache positive Ladung der kleinsten Teilchen beizubringen. Im allgemeinen Fall aber wird das Gitter durch eine Puderwolke negativ.

Bei *Schwefelblumen* gelingt es kaum, die beiden Elektrizitäten mit dem Tropfkollektor allein nachzuweisen. Vielmehr führt hier nur die kombinierte Anwendung von Tropfkollektor und Gitter zum Ziel, also die unter „V“ beschriebene Methode. Die größeren Schwefelteilchen sieht man zu Boden fallen und zwar im Verlauf von ganz wenigen Sekunden. Man kann dieselben daher gut mit dem nassen Gitter oder Tuch auffangen und findet sie so negativ. Um ganz sicher zu sein, daß nicht durch Reibung der Schwefelteilchen am Gitter dieses elektrisch wurde, stellte ich einen Versuch an, der mich lehrte, daß Schwefel ein trockenes Gitter positiv reibt; ein solches, das an allen Stellen naß ist, kann er überhaupt nicht reiben, weil die Teilchen daran kleben. — Methode II (Käfigversuch) habe ich mit allen Vorsichtsmaßregeln gegen mögliche Nebenerscheinungen durchgeführt: In den Käfig stellte ich nahe der kleinen, runden Öffnung, die zwecks Manipulation im Innern angebracht wurde, ein Becherglas von etwa 1 Liter Inhalt, zur Hälfte mit Schwefelblumen gefüllt. Mit Absicht habe ich *Glas* gewählt, weil ich durch einen Vorversuch wußte, daß sich Schwefelblumen an Glas negativ reiben. Wenn nun durch Aufwirbeln der Schwefelblumen mit der Pumpe der Tropfkollektor, bzw. das mit ihm verbundene Saiteninstrument, *positive Ladung* zeigte, so konnte diese sicher nicht durch Reibung am Glasgefäß entstanden sein, sondern nur durch einen Effekt zwischen den Teilchen der Wolke. Wenn aber *eine* Art Elektrizität durch das bloße Aufwirbeln entsteht, so muß auch eine äquivalente Menge entgegengesetzten Vorzeichens der gleichen Ursache entspringen. Eventuelle Reibungen am Glas konnten also im schlimmsten Fall den Effekt um einen kleinen Bruchteil verringern, aber nicht umkehren. Um auch die Verringerung auf ein Minimum zu reduzieren, habe ich vor dem Versuch das Glasgefäß innen und außen mit Wasser benetzt und gründlich mit Schwefelblumen bestreut, so daß kaum eine Stelle freien Glases zu sehen war. Es konnten sich also nur Schwefelblumen an Schwefelblumen reiben. An den von einer Handpumpe kommenden Gummischlauch schloß ich ein Glasrohr an, das ich ebenfalls im feuchten Zustand mit Schwefelblumen bestreute, so daß hier eine Fehlerquelle ebenso ausgeschlossen ist wie am Gefäß. Als Resultat dieser Methode ergab sich: *Das Raumpotential innerhalb des Faradayschen Käfigs beim Aufwirbeln von Schwefelblumen ist positiv.* Mit Hilfe der Kombinationsmethode fand ich für Schwefelblumen: *Der Tropfkollektor ladet sich positiv, die kleinen Teilchen sind positiv; die Auffangplatte ladet sich negativ; folglich sind die größeren Teilchen negativ.*

Nebenbei sei bemerkt, daß ich beobachtete, daß auch eine bloße, mit dem Elektrometer verbundene Auffangplatte zum deutlichen Nachweis von negativen und positiven Teilchen einer Wolke genügt: Die Auffangplatte sei z. B. ein nasses Gitter und mit der Saite des Elektrometers verbunden; so oft man ein geeignetes Pulver gegen das Gitter bläst, kann man im Elektrometermikroskop eine kurze Saitenzuckung nach der einen (z. B. positiven) Seite beobachten, die nachher einem Dauerausschlag nach der anderen (negativen) Seite weicht; die kurze Zuckung ist Influenzwirkung der am Gitter vorbeifliegenden positiven Teilchen, während die Dauerladung durch die sich ans Gitter setzenden negativen Teilchen erfolgt. (Je nach der verwendeten Substanz wechseln natürlich die Vorzeichen.)

Als eine Modifikation in der Methode III kann man folgende bezeichnen, bei der ich zwei Tropfkollektoren verwendete; jeder war mit einer Schneide des Elektrometers verbunden, die Hilfsladung an das Gehäuse und die Saite gelegt. Die beiden Kollektoren waren übereinander aufgestellt, so daß beim Blasen eines Pulvers gegen den unteren, dieser mehr auf die größeren Teilchen reagierte, während der obere hauptsächlich von der aufsteigenden Wolke der feinsten, leichtesten Teilchen influenziert wurde. Ich fand auf diese Weise für *Modelliergips: kleine Teilchen positiv, große Teilchen negativ; für Schwefelblumen: kleine Teilchen positiv, große Teilchen negativ.* Dies stimmt mit den nach der vorerwähnten Methode erhaltenen Resultaten überein.

Beweise für die Existenz des „Gittereffektes". Primärer und sekundärer Gittereffekt.

Rudge hat a. a. O. behauptet, daß Staubwolken in einem Gitter aufgefangen werden können, ohne daß eine Elektrisierung am „auffangenden" Gitter auftrete. Dies mag für Ausnahmefälle zutreffen; gewöhnlich tritt aber ein starker Gittereffekt auf, indem einige Teilchen durch das Gitter hindurchtreten und dabei dem Gitter eine Ladung erteilen, während sie selbst die entgegengesetzte annehmen.

Ich habe dies so bewiesen, daß ich ein etwa 1 dm^2 großes Drahtgitter isoliert aufhing und wenige mm^3 Mehl dagegen blies; war das Gitter trocken, so fand starke Elektrisierung statt. Daß sie wirklich durch das Gitter verursacht war und nicht schon vor dem Auftreffen der Mehlwolke zwischen den Mehlteilchen stattfand, bewies ich dadurch, daß ich das Gitter mit Wasser benetzte und das Experiment cet. par. wiederholte. In diesem Fall wurde das Gitter nicht elektrisch, weil die Mehlteilchen es wohl berühren, aber nicht wieder verlassen konnten; sie flogen entweder frei durch die Gitteröffnungen hindurch oder adhärierten dauernd an der Wasserhaut. Beim Gittereffekt ist die Trennung der Teilchen vom Gitter das elektrisch Wirksame.

Es ist beizufügen, daß Mehl, wie fast jedes Pulver, auch einen Rudgeeffekt aufweist, aber dieser verschwindet praktisch dem Gittereffekt gegenüber.

Als „sekundären Gittereffekt“ habe ich die Elektrisierung beim bloßen Wegblasen von Stäubchen von einem Gitter oder sonstigen Gegenstand bezeichnet. Ich habe ihn für Mehl und Kreidepulver bewiesen, u. a. so, daß ich ein horizontales Gitter mit dem Pulver bestreute und einen Teil davon durch die Erschütterung eines fallenden Schrotkügelchens lostrennte; dabei elektrisierte sich das Gitter infolge sekundären Gittereffektes.

Ich konnte beweisen, daß die von Rudge als Eigenladung der Wolke mitgeteilten Resultate z. T. von der wirklichen Eigenladung der Wolke stark abweichen, ja, entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen, was sich durch das „Auffangen“ der Wolken mit trockenen Gittern bei Rudge erklärt, während ich stets nasse verwendete. Rudge fand bei Schwefel und Sand eine positive „Eigenladung“ der Wolke, bei Mehl eine negative; ich fand diese Vorzeichen bei Anwendung eines trockenen Gitters, bezeichne sie aber nicht als Eigenladung der Wolke, sondern als Gitterladung; bei nassem Gitter kehrten sich die Vorzeichen um; diese sind für die Eigenladung der Wolken maßgebend. Mehl mußte hier in größeren Mengen verwendet werden, da der Rudgeeffekt bei Mehl nur in diesem Fall deutlich nachweisbar ist.

Versuche mit Kohlesäureschnee.

Den Kohlensäureschnee fing ich, wie üblich, in einem Tuchsack an der Mündung der Bombe auf und schüttete ihn innerhalb des Faradayschen Käfigs aus, was Raumladung zur Folge hatte. Hier können neben der Elektrisierung zwischen Kohlensäureteilchen auch Reibungselektrisierungen am Sack mitspielen.

Ich verwendete daher in der Folge ein kleines Nickelblech von etwa 0,2 mm Stärke und 25 cm^2 Fläche als Unterlage für den Schnee. Dieser findet sich im Sack in unregelmäßigen Stücken. Ich habe ihn vor dem Gebrauch mit einem

Messer zerkleinert, so daß Stücke von durchschnittlich Kubikmillimetergröße entstanden. Leider wird dadurch der Schnee, der ein guter Isolator ist, schon elektrisch, und ich habe ihn daher vor dem Zerblasen sorgfältig entladen. Erst, nachdem die Ladung ziemlich verschwunden war, — (zu lange durfte ich wegen der starken Verdunstung nicht warten!) — habe ich den Schnee in den Käfig geblasen. *Die Raumladung wurde immer negativ.* A priori kann man einwenden, die Ladung stamme nicht vom Blasen her sondern:

1. Die kleine zurückgebliebene Anfangsladung, vom Zerkleinern herrührend, sei Ursache der Raumladung.
2. Es finde Reibung am Blech statt.

Demgegenüber bemerke ich:

ad. 1: daß die Größe der Anfangsladung nicht ausreichen würde, ferner daß ihr Vorzeichen umgekehrt, nämlich positiv war.

ad. 2: daß ich die Ladung des Blechs nach dem Blasen wechselnd fand, bald positiv, bald negativ, während die Raumladung immer negativ war: also kann die Raumladung nicht von Reibung am Blech herrühren.

Die Elektrisierung der Kohlensäureflocken ist nicht Rudge- und nicht Gittereffekt, ist aber, wie diese ein Vorgang, der offenbar mit Oberflächenveränderung zusammenhängt; ich möchte die Elektrisierung beim Zerblasen von Kohlensäureschnee „*Zerreißeffekt*“ nennen.

Um auch eine allfällige Elektrisierung durch Reibung des Kohlensäureschnees am Gitter des Käfigs völlig auszuschließen, habe ich in einzelnen Fällen ohne Käfig, also nur mit dem frei aufgestellten Tropfkollektor gearbeitet und auch negative Raumladung gefunden. Auf diese Weise fand ich folgende Potentiale des mit dem Kollektor verbundenen Elektrometers:

Bei Verwendung von 1 g CO_2 — 20 Volt
„ „ „ 2 g CO_2 — 30 „

Die Versuche mit dem Käfig ergaben für verwendete Substanzmengen von 1 g 1 bis 6 E.S.E. Raumladung.

Die erwähnte Tatsache, daß das als Unterlage verwendete kleine Nickelblech sich bald positiv und bald negativ elektrisierte, glaube ich durch die beobachtete Bildung einer dünnen Eisschicht auf dem Blech erklären zu können; diese ist bisweilen vollständig, so daß sich der Kohlensäureschnee am Eis reibt; bisweilen aber verschwindet die Eisschicht ganz oder teilweise, und der Schnee reibt sich am Blech.

Wie bei den meisten anderen Substanzen, ist auch bei Kohlensäure der Gittereffekt viel größer als die Elektrisierung beim Zerblasen; 0,5 g Kohlensäure kann -24 E. S. E./m^3 erzeugen, wenn man den Schnee durch ein Gitter in den Käfig bläst.

Nebenbei seien zwei kleine Beobachtungen bemerkt:

1. Legte ich ein größeres Stück Kohlensäureschnee, etwa einige cm^3, auf ein mit dem Instrument verbundenes Drahtgitter, so lud der von dem Stück ausgehende „Nebel“ aus Eiskriställchen, gebildet aus der Luftfeuchtigkeit, das Gitter stark negativ. Die Wirkung beruht auf der Reibung der Eiskriställchen am Gitter; denn der Nebel senkte sich auf das Gitter und trat durch dieses hindurch.

2. Auf das gleiche Gitter legte ich ein 1—2 g schweres Stück Kohlensäureschnee. So oft ich es mit dem Finger berührte und ihn wieder abhob, schlug die Saite des Elektrometers um etwa 15 Volt nach der negativen Seite aus.

Reibung zwischen chemisch gleichartigen Körpern.

Es sind Fälle bekannt, wo Kontaktelektrisierung zwischen chemisch gleichartigen Körpern auftritt; der oben erwähnte Rudgeeffekt gehört dazu. Ich habe das Auftreten von Kontaktelektrisierung auch zwischen Glaskugeln und Glasplatten beobachten können. Merkwürdigerweise elektrisierten sich die Glaskugeln am meisten, wenn sie die schief aufgestellte Glasplatte aus ihrer Mitte bis zum unteren Rand durchrollten, dagegen fast gar nicht, wenn sich die Rollbahn über die ganze Länge der Glasplatte erstreckte. Ich habe dieses Ergebnis aus umfangreicheren Versuchsreihen entnommen und die getrennte Elektrizitätsmenge als Funktion der durchrollten Strecke graphisch dargestellt.

Ähnliches fand ich, indem ich Glaskugeln durch ein Glasrohr rollen ließ.

Indem ich zwei Kolophoniumstücke aneinander rieb, konnte ich kleine, elektrisch geladene Stäubchen davon lostrennen. 1 g solcher Kolophoniumstäubchen ergab eine Ladung von 17,7 E. S. E.

Bei ähnlichen Versuchen mit Zucker fand ich 30 E. S. E. pro Gramm.

Innerhalb eines benetzten (!) zylindrischen Drahtgitters ließ ich eine Glasträne platzen. Ein Teil der dadurch entstandenen Glassplitter blieben an der Wasserhaut des Gitters kleben und luden es trotz seiner Kapazität von 8 cm auf + 5 Volt.

Versuche mit Metaacetaldehyd.

Metaacetaldehyd, im Handel unter dem Namen „Meta“ bekannt, kann leicht in Form von feinen Flocken dargestellt werden, indem man die Tabletten mit einem glühenden Metall berührt. Die Flocken bestehen aus Kristallen von 0,3 bis 30 Mikron Dickendurchmesser; sie elektrisieren sich leicht bei bloßem Berühren und müssen daher vor den Blasversuchen über der Bunsenflamme entladen werden. Am geeignetsten ist ein senkrechter Abstand von etwa 50 cm.

Mit so entladenen Metallflocken habe ich u. a. folgende Versuche über den *Zerreißeffekt* angestellt:

1. Eine Metaflocke von 0,289 g Gewicht wurde durch ein korbförmiges Drahtgitter von 10 cm Länge und 7 cm Durchmesser geblasen; das Gitter wurde so auf ein Potential von 1500 Volt geladen, was ich mit dem Braunschen Elektrometer nachwies.

2. Von der Saitenklemme des Lutzschen Elektrometers wurde eine kaum wägbare Metaflocke weggeblasen, wodurch dieses schon mehrere Volt anzeigte.

3. Auf die gleiche Saitenklemme legte ich zuerst eine Metatablette und auf diese eine Metaflocke von 0,0001 g; beim Wegblasen zeigte die Saite 2 Volt an. Hier handelt es sich jedenfalls um eine Elektrisierung zwischen chemisch gleichartigen Körpern; die Kapazität des auffangenden Systems war 5 cm, folglich die erzeugte Elektrizitätsmenge 0,33 E. S. E. pro mg.

Bei Meta ist die pro Gewichtseinheit durch einfaches Blasen erzeugbare Elektrizitätsmenge sehr groß; zwar haben P. Beyersdorfer und F. Kercher für Zuckerstaub eine Elektrizitätsmenge von 0,66 E. S. E. pro mg gefunden, aber dabei wurde der Zuckerstaub nicht frei in die Luft geblasen, sondern mit einem Gummiball durch eine Kapillare in einen Zylinder aus Drahtnetz, so daß hier wahrscheinlich ein Effekt zwischen chemisch verschiedenen Körpern vorliegt.

Bei Meta fand ich den Gittereffekt im Gegensatz zu vielen anderen Substanzen nicht größer als den Effekt beim Zerblasen (Zerreißeffekt). Es ist fraglich, ob bei Meta ein Gittereffekt auftritt; da die feinen Kriställchen beim Reiben an einem Gitter sehr leicht zerreißen, kann ein solcher vorgetäuscht werden.

Daß die Elektrisierung des Meta wirklich auf Zerreißen beruht, habe ich u. a. so bewiesen:

Eine Metaflocke wurde auf ein nasses Papier gelegt und weggeblasen; hier sah man deutlich, daß die Adhäsion an der Wasserhaut größer ist als die Zerreißfestigkeit der Kriställchen; denn beim Blasen konnte nur der obere Teil der Flocke abgetrennt werden, während der untere fest am Wasser haftete. Einen Effekt zwischen Meta und Wasser halte ich aus dem gleichen Grunde für ausgeschlossen. Auch eine frei in der Luft schwebende Flocke elektrisierte sich beim Zerblasen stark. Hier ist jede Mitbeteiligung fremder Körper völlig ausgeschlossen.

Im Faradayschen Käfig habe ich die Raumladung so zerblasener Metaflocken als Zeitfunktion untersucht. Die stets negative Anfangsladung einer Flocke von etwa 50 cm^3 Inhalt (inkl. Luft) und 0,02—0,03 g Gewicht war anfänglich 2,5—15,5 E. S. E. im m^3, nahm dann allmählich abnehmend nach 5 bis 7 Minuten den Wert „0" an und wurde nachher schwach, aber *deutlich positiv;* dies während etwa 1—2 Minuten; das beweist das Vorhandensein von Wolkenelementen verschiedener Ladung; die Anordnung mit dem Faradayschen Käfig und Tropfkollektor gibt natürlich nur die Differenz der Raumladungen; am Anfang überwiegen die negativen Teilchen (Flöckchen); nachdem sie sich zu Boden gesetzt haben, bleiben die offenbar kleineren, positiven Teilchen übrig. Nachstehend einige Messungsergebnisse mit Metaflocken von etwa 50 cm^3 Inhalt und etwa 0,02 bis 0,03 g Gewicht. Die arabischen Zahlen bedeuten die freien Raumladungen in E. S. E., die römischen Ziffern bezeichnen acht verschiedene Versuche:

Tabelle 1.

	Unmittelbar nach dem Blasen	Nach									
		15 Sek.	30 Sek.	45 Sek.	60 Sek.	75 Sek.	90 Sek.	150 Sek.	210 Sek.	270 Sek.	330 Sek.
I	6,7	6	5	4	3,7	3,5	3,5	2,5	2	1,1	0,6
II	15,5	12	10,5	8,5	7,5	6,7	6,5	4,7	3,5	2,6	2,5
III	6	6,7	5,5	4,5	3,7	2,5	2,5	2	1,5	1	0,5
IV	6,7	7,9	6,8	6,5	5,5	4.5	4,1	3,5	2,2	2,1	1,1
V	4	3,5	3	2,5	2,2	2,2	2,1	1,5	1,1	1	0,1
VI	2,5	4	3,7	3,6	3,8	3,5	3	2,5	1,9	1,1	1
VII	2,5	3,5	4	3,5	3,4	3	2,6	1,5	1	0,8	0,5
VIII	4	10,5	7,9	6,7	6,5	6	5,5	3,5	1,5	2	1,1

Aus der Tabelle folgt, daß ein Flöckchen Meta von 0,02 bis 0,03 g bis 15,5 E. S. E. Raumladungsüberschuß liefern kann, was über *500 E. S. E. pro Gramm Meta entspricht.* Der Raumladungsabfall mit der Zeit ist eine Folge der Senkung der schwereren Teilchen, sowie der Zerstreuungswirkung durch die Luftionen.

Bemerkenswert ist, daß sich Metaflocken elektrisieren, wenn man ihnen einen glühenden Metall- oder Kohlestab etwa auf 3 mm nähert. Die Ursache scheint die Oberflächenveränderung zu sein und die Erscheinung wäre somit das Gegenstück des Lenardschen Wasserzerstäubungseffektes für feste Körper. Ich habe derartige Versuche auch mit einzelnen Metakristallen von 0,3 mm Dicke angestellt und ebenfalls Elektrisierung feststellen können. Die Herstellung dieser Kristalle aus einer Lösung in Benzol verdanke ich Herrn von Hornstein.

Da bei Metakristallen die Zerreißfestigkeit im Verhältnis zu der mit dem Zerreißen verbundenen Elektrisierung sehr gering ist, wird der Quotient $\frac{\text{Erzeugte elektrische Energie}}{\text{Aufgewendete mech. Energie}}$ anderen Körpern gegenüber sehr groß.

Morris Owen[1] fand den Quotienten für Reibungselektrizität 1 : 2 000 000 und F. H. Richards[2] für Schlagelektrizität 1 : 170 000.

Für Meta fand ich durch Zerreißen von Metaflocken durch fallende Kügelchen und schwingende Pendel 1 : 1000 bis 1 : 100.

---

[1] Morris Owen, Phil. Mag. 17. S. 457. 1909.

[2] F. Harold Richards, Phys. Rev. 16. S. 290. 1920.

Versuche mit Eis und Schnee.

Ebert und Hoffmann[1]) erklärten die Elektrisierung verschiedener Körper beim Eintauchen in flüssige Luft durch Reibung an kleinsten Eiskriställchen; ich benützte dies zur Untersuchung der Kontaktelektrisierung von Eis an Eis, indem ich Eisstäbe in flüssige Luft tauchte; beim Herausziehen erwiesen sie sich als elektrisch geladen. Ich rieb auch zwei Eisstäbe aneinander und fand, daß sie sich entgegengesetzt aufladen.

Innerhalb des Faradayschen Käfigs spritzte ich flüssige Luft in den Raum, wodurch sich Eisnebel bildeten. Ich konnte nachweisen, daß diese aus positiven und negativen Eisteilchen bestehen; denn je nach den herrschenden Luftströmungen zeigte das mit dem Tropfkollektor verbundene Saitenelektrometer positive oder negative freie Raumladung an. Wenn innerhalb wenigen Sekunden mehrere cm^3 flüssige Luft in den Käfigraum gespritzt wurden, schlug die Instrumentsaite bis über 40 Volt aus, was einer freien Raumladung pro m^3 von mehr als 20 E. S. E. entspricht.

Die positiven Teilchen schienen die kleineren zu sein, da sie bisweilen erst nach einigen Sekunden auf die Saite wirkten, nachdem sich die größeren negativen Teilchen gesetzt hatten. Die weiter unten erwähnten Messungen auf dem Jungfraujoch bestätigen diese Vermutung.

Kontaktelektrisierung zwischen Eis einerseits und Ruß, Salmiaknebel und Laboratoriumsluft andererseits.

In einer Holzkiste von 35 × 35 × 35 cm stellte ich ein Becherglas von 22 cm Höhe, das von der Kiste durch Holzwolle gegen Wärmeaustausch isoliert war. In dem Becherglas befand sich ein zweites kleineres, das vom ersten durch eine Asbestscheibe kalorisch isoliert und zur Hälfte mit flüssiger Luft gefüllt war. Die Decke der Holzkiste war doppelt durchbohrt: Durch die eine Öffnung wurde ein Draht, an dem innen ein kleines Messinggefäß angelötet war, elektrisch isoliert durchgeführt. Dieser Draht war außen mit dem Elektrometer verbunden. Das Messinggefäß kam über die Bechergläser zu liegen. Durch die zweite Öffnung der Holzdecke war ein Glasrohr, das außen an eine Luftpumpe angeschlossen war, derart hindurchgeführt und umgebogen, daß sein Ende direkt unter dem Messinggefäß in eine Spitze auslief. Das Messinggefäß wurde ebenfalls mit flüssiger Luft gefüllt und vor dem Experiment angehaucht, so daß es sich mit einer lückenlosen Eisschicht überzog. Durch das Glasrohr blies ich etwa 0,15 g fein zerteilten Kaminruß gegen die Eisschicht des Messinggefäßes; bei einem anderen Versuch Salmiaknebel; bei einem dritten nur die von den vorhergehenden Versuchen her verunreinigte Luft, kurz Laboratoriumsluft. Die Ausschläge der Elektrometersaite verhielten sich wie 21:7:3 Volt, je nachdem ich Ruß, Salmiak oder Laboratoriumsluft verwendete. Die Elektrisierung wurde natürlich in allen drei Fällen durch die gegen das Eis geblasenen kleinen Partikelchen verursacht; denn die Reibung von reiner Luft gegen Eis erzeugt, wie schon Faraday bewiesen hat und wie ich weiter unten auch zeige, bei kleinen Geschwindigkeiten keine merkliche Elektrisierung.

---

[1]) Ebert und Hoffmann, Ann. der Phys. 2. S. 106. 1903.

Da die Kapazität des Systems 6,6 cm betrug, so waren die erzeugten Elektrizitätsmengen:

Für 0,15 g *Ruß* 0,46 E. S. E. oder etwa 3 E. S. E./g.

Für 0,7 Liter mit *Salmiaknebeln* vermischte Luft 0,15 E. S. E. oder 0,2 E. S. E./Liter.

Für 0,7 Liter mit kaum wahrnehmbaren Spuren von Salmiaknebeln verunreinigter Laboratoriumsluft 0,06 E. S. E. oder 0,09 E. S. E./Liter.

Die Werte sind also nachträglich noch etwas höher gefunden worden als die von Prof. Gockel in seiner vorläufigen Mitteilung[1]) bekannt gegebenen; der Unterschied beträgt 0,2 E. S. E. für das Gramm Ruß, und 0,06 E. S. E. für 1 Liter Laboratoriumsluft.

Die oben mitgeteilten Werte sind Durchschnittswerte aus wiederholten Einzelversuchen. Beim Hindurchpumpen von größeren Mengen Gas ließ sich sowohl bei Ruß als auch bei Luft und Salmiaknebeln die Wirkung bedeutend verstärken.

---

1) A. Gockel, Met. Zeitschr. 40. Heft 9, S. 277. 1923.

Versuche mit natürlichem Schnee und Eis.

Verschiedenartige Versuche lehrten mich, daß die Reibung zwischen Wasser und Eis bei kleinen Verschiebungsgeschwindigkeiten keine praktisch in Betracht kommende Elektrizitätsquelle ist. Meßbare Mengen Elektrizität erhält man nur, wenn das Wasser, wie es bei den Versuchen von Sohncke, Faraday, Elster... der Fall war, unter großem Druck durch Eiskapillaren hindurchpreßt.

Nur einer meiner einschlägigen Versuche sei hier skizziert: Auf die Saitenklemme des Elektrometers ließ ich einen kleinen Eiszapfen fest anfrieren; bei einer Temperatur von mehreren Grad unter dem Gefrierpunkt blies ich im Freien kräftig gegen den angefrorenen Eiszapfen. Wegen der Kälte wurde der Hauch sofort zu einem Nebel kondensiert. Bei der kleinen Kapazität dieser Anordnung von etwa 4—5 cm konnte ich aber auch bei wiederholtem und kräftigstem Blasen keine Spur von Ausschlag konstatieren.

Es ist nun nicht anzunehmen, daß in der Natur Eis und Wassertröpfchen größere Relativgeschwindigkeit erlangen als es hier der Fall war.

Herr Gockel vermutete, daß das Brechen von Eisstücken, Graupelkörnern oder Schneekristallen elektrisch wirksam sein könnte.

Ich stellte mir daher 2 bis 5 mm dicke Eisplatten her, spannte sie in eine isolierte Vorrichtung ein und brach Stücke davon ab; dadurch nahm das übrigbleibende Eisstück eine elektrische Ladung an; das damit verbundene Elektrometer zeigte 15 Volt an. — Ferner ließ ich kleine Eisstücke von $^1/_{10}$ bis 1 cm^3 Inhalt über schiefe Eisplatten von 15 bis 20 cm Länge gleiten und direkt in ein auf das Elektrometer gestecktes Metallgefäß fallen. 1 Eisstückchen führte durchschnittlich eine Ladung von 0,005 E. S. E. mit, wenn es bei 2° C aus der Mitte der Unterlage glitt.

Ich habe bei frisch gefallenem Schnee sowohl Gittereffekt wie auch Zerreißelektrisierung nachgewiesen, indem ich entladenen Schnee zum Teil frei durch die Luft fallen ließ, zum Teil auseinander blies. Beim Nachweis der Zerreißelektrisierung wurde jeder mögliche Gittereffekt sorgfältig ausgeschaltet, so z. B. der zu untersuchende Schnee in flachen mit Wasser gefüllten Gefäßen aufgefangen. Sowohl Gittereffekt wie auch Zerreißelektrisierung konnte ich auch bei fein pulverisiertem Eis nachweisen.

Von den Bäumen herunterfallenden Schnee fand ich ebenfalls elektrisch.

Gegen ein isoliertes und mit dem Elektrometer verbundenes Stück gefrorenen Schnee blies ich ungeladenen Schnee; dadurch wurde das Schneestück negativ elektrisch.

Bei verschiedenen derartigen und ähnlichen Versuchen fand ich die *kleineren Schnee- oder Eisteilchen positiv, die größeren negativ.*

Versuche auf Jungfraujoch.

Im September 1923 verbrachte ich einige Tage auf dem Jungfraujoch (3456 m), um die Schneelektrizität in der Natur zu verfolgen. Ich bin Herrn Direktor Liechti von der Jungfraubahngesellschaft für sein freundliches Entgegenkommen sowie Herrn O. Büchi für Mithilfe bei den Versuchen zu aufrichtigem Dank verpflichtet!

Wir stellten unsere Apparate in einer nordsüdlich verlaufenden Galerie auf, durch die der eisige Nordwind pfiff. Mein Begleiter war am Nordende der Galerie damit beschäftigt, abgemessene Mengen Schnees dem Wind zu exponieren, wodurch sie zum Teil in Wolken von feinstem Schneestaub aufgelöst wurden und sich dabei elektrisierten.

Es darf als ausgeschlossen betrachtet werden, daß eine evtl. Elektrisierung beim Aufwirbeln eine zu berücksichtigende Fehlerquelle darstellte.

Auf Grund meiner Versuche mit anderen Pulvern aller Art, bei denen die Elektrisierung beträchtlich vom Zerteilungsgrad abhing, kann ich wohl die Vermutung aussprechen, daß günstigerer Schnee, d. h. frisch gefallener Pulverschnee, weit höhere Werte für die Elektrisierung ergeben hätte als der ziemlich fest gefrorene Schnee, der nur dank dem heftigen Wind von teilweise 20 bis 24 m/sec. überhaupt aufgelöst werden konnte.

Die Galerie, in der ich die meisten Messungen anstellte, ist etwa 30 m lang, 2 m breit und 1,70 bis 2 m hoch. Im Innern dieses von Fels- und Holzwänden begrenzten Stollens waren nicht weit von der Nordmündung die Meßgeräte aufgestellt, und zwar dort, wo ein kleiner Seitenstollen rechtwinklig abzweigte. In diesem Seitenstollen hatte ich, wohlgeschützt vor Wind und Schneewolken, das Saitenelektrometer aufgestellt und mit einem an der Decke der Galerie isoliert aufgehängten kleinen Drahtgitter von 2 dm^2 Fläche verbunden. Dieses sei „Influenzplatte“ genannt. Vor einer Messung wurde dieselbe geerdet; so oft nun eine elektrische Wolke unter ihr vorbeizog, so wurde sie influenziert und übertrug die Wirkung auf die Instrumentensaite, die sich augenblicklich auf einen der Ladung und Entfernung der Wolke von der Influenzplatte entsprechenden Skalenteil einstellte.

Die Messung der Wirkung einer Metallkugel von 20 cm Durchmesser und bekannten Ladungen in verschiedenen Abständen von der Platte ermöglichte eine Schätzung der Ladung der an der Platte vorbeistreichenden Wolke.

Die Form der Wolke war durch die Dimensionen der Galerie zum Teil gegeben. Nur die Länge war nicht direkt meßbar, wohl aber indirekt, nämlich aus der Zeitdauer der Elektrometerausschläge und der Windgeschwindigkeit in der Galerie. Die Rechnung ergab für die meisten Fälle eine Wolkenlänge von wenigen Metern. Aus dem Volumen der Wolke konnte ich unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Influenzwirkung vom Abstand von der Influenzplatte die freie Raumladung pro Kubikmeter berechnen.

Messungsergebnisse.

300 bis 600 g gefrorenen Schnees wurden in etwa 3 m Horinzontalabstand vom Influenzgitter vor dem Nordeingang der Galerie zerstäubt. Die entstandene Schneewolke wurde unter dem Gitter hindurchgeweht und erzeugte dabei für einen Augenblick einen Maximalausschlag der Elektrometersaite, der nach den gemachten Überlegungen einer Raumdichte von 3 bis 10 E.S.E./m^3 entsprach.

Einmal erhielt ich bei Verwendung von 500 bis 1000 g Schnee einen Ausschlag, der einer Ladung von 25 E.S.E./m^3 entsprach.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur ein kleiner Bruchteil der verwendeten Schneemenge fein zerstäubt wurde und unter das Influenzgitter gelangte; der weitaus größte Teil des Schnees fiel unweit des Zerstäubungsortes zu Boden. Ich schätze den zur Messung gelangenden, also elektrisch wirksamen Teil auf etwa $^1/_{100}$ der ursprünglich verwendeten Schneemenge.

Bei Verwendung möglichst gleich großer Schneemengen schwankten die Elektrometerausschläge stark, da die Windstärke ständig änderte. Bei einer Versuchsreihe von 20 Einzelmessungen schwankten die erhaltenen Raumdichten zwischen 0 und 50 E. S. E./m^3, bisweilen stiegen sie auch noch über letzteren Wert.

Bei Verwendung von 1 bis 2 kg Schnee, beobachtete ich bei einem Abstand des Zerstäubungsortes vom Influenzgitter von 10 m bei einer Reihe von 8 Einzelversuchen Raumdichten, die zwischen 0 und 2 E. S. E./m^3 schwankten.

Unter Anwendung einer Zerstäubungsmethode, bei der Schnee gegen eine vereiste Wand oder ein Eisstück geschleudert wurde, erhielt ich Raumladungsdichten von 3 bis 50 E.S.E./m^3, je nach der augenblicklichen Windstärke; die hier verwendeten Schneemengen waren nur 2 bis 5 g. Daß hier so kleine Gewichtsmengen relativ große Elektrizitätsmengen freimachen, hängt mit gründlicherer Zerteilung bei dieser Wurfmethode zusammen.

Bei weiteren 20 Versuchen mit Schneemengen von 2 bis 5 g, nach der Wurfmethode zerteilt, erhielt ich Raumladungsdichten von 0 bis 50 E. S. E.; die Windstärke wurde nach drei willkürlichen Abstufungen geschätzt; es zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Windstärke und Elektrisierung, derart, daß bei stärkerem Wind mehr Elektrizität frei wurde.

Um mich davon noch deutlicher zu überzeugen, machte ich eine Versuchsreihe bei fast völliger Windstille. Hier wurden nur 0 bis 3 E. S. E./m^3 erzeugt.

Das *Vorzeichen* war bei allen diesen *Versuchen immer positiv.* Es muß gefolgert werden, daß die größeren Schneeflocken, bzw. Schneestücke, die nicht weit vom Zerstäubungsort zu Boden fallen, die äquivalenten negativen Ladungen tragen. Der verwendete Schnee war vor dem Zerstäuben immer ungeladen; ich habe mich oft davon durch Messung überzeugt.

Während der Zeit meiner Messungen auf Jungfraujoch herrschte zum Teil, besonders am 28. September, heftiges Schneetreiben, d. h. der Wind löste feinen Staub von den gefrorenen Schneefeldern und trug ihn zum Teil mehrere hundert Meter weit fort. Es waren besonders an der Sphinx, einem kleinen Vorgipfel des Mönchs, ganze große dichte Wolken von derart aufgelöstem Schnee zu sehen. Den Jungfraufirn hinunter trieben ebenfalls solche Schneeaufwirbelungen und bildeten wellenartige Schneespuren, die wie Dünen aussahen und in regelmäßigen Abständen hintereinander gelagert waren.

Bisweilen gelangten nun Teile von solchen Schneeaufwirbelungen in unsere Galerie und influenzierten die Platten. *Diese natürlichen Schneewolken erwiesen sich ebenfalls positiv geladen und zeigten Raumdichten von 5 bis 10 E.S.E./m*^{3} *an.*

Zusammenhänge meiner Untersuchungen über Schneeelektrizität mit anderweitigen Ergebnissen.

Obwohl ich bisher bei Schneeaufwirbelungen im Freien nur *positive* Raumladungen feststellen konnte — auf Jungfraujoch war ich zum Nachweis der entsprechenden negativen Ladungen nicht eingerichtet —, so kann ich doch auf Grund meiner Staubuntersuchungen mit Puder, Schwefel, Gips usw. folgern, daß die größeren Teilchen, an denen sich der feinste Schneestaub rieb, *negative* Ladungen aufweisen müssen; besonders bestärken mich in dieser Ansicht meine Laboratoriumsexperimente, bei denen ich positive und negative Schneeladungen fand. Dieser Anschauung entsprechen auch Beobachtungen von Hrn. Gockel[1]), wonach die Ladung der kleineren Teilchen in der Luft bei Schneegestöbern als schwere Ionen vorhanden sind, während die der größeren nach den Messungen von P. Gschwend[2]) an den Schneeflocken haften.

G. C. Simpson[3]) bestätigt das *positive* Vorzeichen von aufgewirbeltem Schnee; er sagt:

„Befindet sich der Kollektor innerhalb der Zone des Treibschnees, so erhält man hohe positive Potentiale. Ragt der

---

1) A. Gockel, Denkschriften der Schweiz. Naturf. Gesellsch. 54. S. 17.

2) P. Gschend, Dissertation, Freiburg (Schweiz), Jahrbuch für Radioaktivität und Elektrotechnik, 17. 62. 1920.

3) G. C. Simpson, Messung des luftelektrischen Potentials in der Antarktis, Met. Z. S. S. 348. 1921.

Kollektor über die Schicht der Schneedrift hinaus, so tritt negatives Potentialgefälle auf. Der Verfasser denkt an einen Vorgang ähnlich wie beim Zerstäuben des Wassers. Die kleinen Eiskristalle laden sich negativ auf; gleichzeitig erhält die Luft, in der sie suspendiert sind, ein hohes Potential. Solange also der Kollektor sich in der Driftluft selbst befindet, wird er sich positiv aufladen, wenn aber eine niedrige, stark positiv geladene Bodenluft unter ihm weggeht, so wird er negativ influenziert."

Dazu muß ich bemerken, daß Simpson unter *„kleinen Kristallen"* und *„Luft"* das gleiche versteht wie ich unter *„großen"* beziehungsweise *„kleinen"* Teilchen.

Ferner haben J. A. McClelland und H. Kennedy[1]) die Zunahme positiver Ionen während eines Schneegestöbers festgestellt:

„Un jour on a fait des observations pendant une tourmente de neige. Environ deux heures avant le commencement de la chute, N — (N indique le nombre de gros ions positifs par cm^3) — avait la valeur 15000. La neige tomba à peu près une heure; pendant ce temps N atteignit la valeur 54000, pour diminuer à 18000 quand la neige eut cessé de tomber."

Auch die von E. Rampa[2]) während Schneegestöbern bemerkte Zunahme der Ionen mittlerer Beweglichkeit möchte ich in diesem Zusammenhang erwähnen; die Zunahme ist offenbar ein Folge der *Absplitterung* von feinsten Schneenädelchen.

Ebenso fand Hilding Köhler[3]) auf dem Partetjakko in Schwedisch-Lappland eine starke Zunahme der positiven Ionen bei Schneegestöbern. Natürlich können solche Ionen während eines Schneefalles auch wieder von Schneeflocken absorbiert werden und eine Neutralisation bisher negativ geladener oder eine positive Aufladung bisher neutraler Flocken bewirken.

---

[1]) J. A. McClelland und H. Kennedy, Le Radium, Tome X, S. 396. Les gros ions dans l'atmosphère. Auszug aus Proc. Irish. Acad.

[2]) E. Rampa, Dissertation, Freiburg (Schweiz). Über das Vorkommen von leichten Ionen und Ionen mittlerer Beweglichkeit und ihre Abhängigkeit von meteorologischen Elementen.

[3]) Hilding Köhler, Naturwissenschaftliche Untersuchungen des des Sarekgebirges 2. Abtlg. 1. Lief. 1.

Aus allen diesen Arbeiten folgt, daß sich Schnee elektrisiert, wenn er durch hinreichend starke Luftbewegungen aufgewirbelt oder zersplittert wird. Die kleineren Teilchen sind positiv.

Anwendung der Ergebnisse auf atmosphärische Erscheinungen.

Die Elektrisierung infolge Rudgeeffekt, Gittereffekt und Zerreißeffekt kann zur Erklärung der elektrischen Verhältnisse bei folgenden Erscheinungen beitragen:

1. Sandstürme in der Wüste, Sand- und Staubaufwirbelungen jeder Art, auch auf Straßen, Aufwirbeln von Blütenstaub[1]), Lawinen, Erdbeben, Bergstürze, Staubgewitter, Staubexplosionen, vulkanische Gewitter usw.
2. Aufwirbeln von schon gefallenem Schnee im Gebirge.
3. Schneestürme in antarktischen Gegenden, Schnee- und Graupelböen, Schneegewitter.
4. Gewöhnliche Gewitter.

Die unter 1 bis 3 genannten Erscheinungen dürften sich in der Hauptsache, was ihre elektrischen Verhältnisse anbetrifft, durch die besprochenen Effekte erklären; dagegen wirken bei Wärme- und Wirbelgewittern noch andere Faktoren mit, vor allem die Elektrisierung durch Zerspritzen von Wasser. Simpson[2]) berechnete als größtmögliche Ladung, die durch Zerstäuben von 1 g Wasser erhalten werden kann, 10 E. S. E.; aus meinen Versuchen mit Schnee haben sich 1 bis 5 E. S. E. auf 1 bis 2 g ergeben, wobei aber nur etwa $^1/_{100}$ der verwendeten Schneemenge fein zerstäubt und gemessen wurde, so daß man bei voller Ausnützung des gegebenen Gewichts auf eine Elektrizitätsmenge von 100 bis 500 E. S. E. für 1 bis 2 g Schnee schließen kann. Da, wie eingangs erwähnt, Wärme- und Wirbelgewitter stets von Zirren begleitet sind, so erscheint es wahrscheinlich, daß die Elektrisierung von Schnee- und Eisteilchen zur Entstehung der Gewitterelektrizität beiträgt.

Zusammenfassung.

Es werden verschiedene, z. T. neue Methoden zur Erzeugung statischer Elektrizität, besonders beim Aufwirbeln von Pulvern und Zerblasen von Mikrokristallen in Flockenform, beschrieben und zur Erklärung von elektrischen Erscheinungen in der Atmosphäre, wie Gewittern, Sandstürmen und Schneetreiben herbeigezogen.

---

[1]) Änderungen des Potentialgefälles durch Blütenstaub hat K. Kähler nachgewiesen. Met. Z. S. 39. S. 293. 1922.

[2]) J. J. Nolan und Enright, Proc. Roy. Dublin. Soc. August 1922.

Die Arbeit wurde im Institut für Kosmische Physik der Universität Freiburg in der Schweiz unter der Leitung von Hrn. Professor A. Gockel ausgeführt, dem ich für seine Anregungen und sein Interesse am Fortgang der Untersuchungen meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

(Eingegangen 17. November 1924.)

Prüfung der klassischen Dispersionsformel an einatomigen Gasen und Dämpfen;

von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf.

I. Einleitung.

Da die bisherigen Dispersionsformeln aus der klassischen Optik abgeleitet sind, ergibt sich jetzt, wo die Tragweite der letzteren zweifelhaft geworden ist, die Aufgabe, systematisch zu prüfen, wieweit sie mit der Erfahrung übereinstimmen, und zwar soll hier diese Untersuchung an einatomigen Gasen vorgenommen werden, bei denen die Verhältnisse am einfachsten liegen. Zur Darstellung der Dispersion liefert die Elektronentheorie folgenden Ausdruck:

$$n - 1 = \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2}\text{ [1]},$$

wo $\nu = \frac{c}{\lambda}$,

$$C = \frac{1}{2\pi}\,\frac{e^2 N}{m},$$

N = Zahl der pro Kubikzentimeter wirksamen Elektronen.

Bezeichnen wir also die Zahl der pro Atom wirksamen Elektronen mit p, so wird

$$N = L \cdot p,$$

wo L die Loschmidtsche Zahl pro Raumeinheit bedeutet.

ν_0 ist in unserer Formel die Frequenz der Absportionsstelle. Den gleichen Wert hat nach der klassischen Theorie die Schwingungsfrequenz der Elektronen. Sind mehrere Absorptionsstreifen vorhanden, so wird über sämtliche ν_i summiert:

$$n - 1 = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}.$$

---

[1] Hierbei ist $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ durch $\frac{2}{3}(n - 1)$ ersetzt, was bei Gasen erlaubt ist.

Nach der Bohrschen Theorie ist die Umlaufsfrequenz der Elektronen von der Frequenz des absorbierten Lichtes verschieden. Messungen der Dispersion in der Nähe der Hauptserienlinien der Alkalien (Bevan)[1] und der Quecksilberlinie 2536 (Wood)[2] haben nun ergeben, daß hier zur Darstellung die klassische Formel geeignet ist, wenn man als Eigenfrequenz die der Absorptionslinie, nicht die des Elektronenumlaufs einsetzt. Wir hätten, wenn das allgemeingültig wäre, also zu erwarten, daß die Dispersion durch die klassische Formel dargestellt wird, wenn man in ihr für die Frequenz ν_i die der Absorptionslinie einsetzt.

Nach Bohr können in der Absorption des unangeregten Atoms nur solche Linien auftreten, die von der Grundbahn ausgehen, d. h. bei Helium, Quecksilber, Cadmium usw. nur die Linien $1S - nP$ und von $1S$ ausgehende Interkombinationslinien, während es bei den Alkalien die von $1s$ ausgehenden Linien sind und bei den übrigen Edelgasen die Frage noch ungeklärt ist. Tatsächlich wurde denn auch von Wood[3] im Natriumdampf eine Anzahl dieser Linien in Absorption beobachtet. Hier ist die erste Linie, $1s - 2p$, die gelbe D-Linie, während die meisten anderen Linien und die Seriengrenze im Ultraviolett liegen. An die Seriengrenze schließt sich dann ein kontinuierliches Spektrum an, das dadurch entsteht, daß Elektronen nicht auf höhere Quantenbahnen gehoben, sondern ganz aus dem Atomverband herausgeworfen werden, und daß ihnen dabei noch eine beliebig hohe kinetische Energie mitgeteilt wird. Für die absorbierte Energie ist hier also zu schreiben:

$$h \cdot \nu = J + \frac{m}{2} v^2 , \tag{1}$$

wo J die Ionisierungsenergie und $\frac{m}{2} v^2$ die dem beteffenden Elektron mitgeteilte lichtelektrische kinetische Energie bedeuten. Über den Verlauf dieses kontinuierlichen Spektrums liegen Messungen von Harrison[4] an Natrium- und Kaliumdampf vor. **Harrison** findet, daß es gleich hinter der letzten aufgelösten Hauptserienlinie, etwa 5 bis 6 Å.-E. vor der Seriengrenze[1]) sehr scharf einsetzt, um dann stetig abzufallen, etwa nach dem Schema der Fig. 1, so daß 50 bis 100 Å.-E. weiter im

---

[1] P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. (A) 85. S. 58, 1911.

[2] R. W. Wood, Phys. Zeitschr. 14. S. 191. 1913; Phil. Mag. (6) 25. S. 433. 1913.

[3] R. W. Wood, Phil. Mag. 16. S. 945. 1908; 18. S. 530. 1909.

[4] C. B. Harrison, Proc. Nat. Ac. 8. S. 260. 1922.

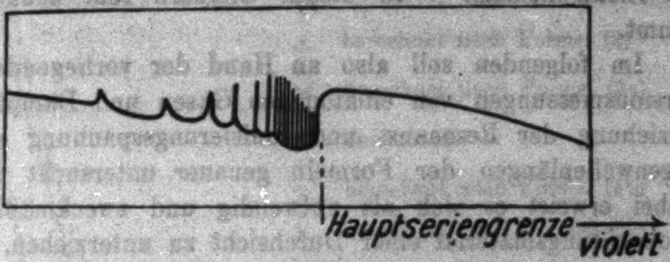


Fig. 1.

Ultraviolett bereits wieder eins der durchlässigsten Gebiete des Dampfes vorliegt. (In der Figur sind als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Absorptionsstärke angenommen.)

Wenn wir nun nach diesen Gesichtspunkten die Dispersion der Edelgase untersuchen, so zeigt sich schon bei einer flüchtigen Vergleichung der Eigenwellenlängen, wie sie in die Dispersionsformel eingehen, mit den aus Resonanz- und Ionisierungsspannung berechneten Wellenlängen[2]) die auffallende Tatsache, daß bei den einatomigen Gasen, für die sowohl Dispersionsmessungen als auch Messungen der Resonanz- und Ionisierungsspannung vorliegen, d. h. bei Helium, Neon und Argon, die Eigenfrequenz in der Dispersionsformel nahe zusammenfällt mit der Ionisierungsspannung[3]) oder noch ultravioletter ist als diese. Es liegt nahe, diesen Befund damit zu erklären, daß das kontinuierliche Absorptionsspektrum an der Seriengrenze mit der Wellenlänge seines

---

[1]) Dieses scheinbare Einsetzen des kontinuierlichen Spektrums bereits vor der Seriengrenze wird wohl durch die Häufung der nicht aufgelösten Hauptserienglieder an der Seriengrenze vorgetäuscht.

[2]) Den Hinweis hierauf verdanken wir mündlichen Bemerkungen der Herren **Fajans** und **Joos**, denen wir hierfür zu großem Dank verpflichtet sind.

[3]) Unter Ionisierungsspannung soll stets die aus derselben berechnete Wellenlänge, d. h. die Wellenlänge der Seriengrenze verstanden werden. Ebenso wird der Ausdruck Resonanzspannung als gleichbedeutend mit der Wellenlänge oder Resonanzlinie gebraucht.

Schwerpunktes allein oder doch überwiegend die Dispersion bestimmt, während die klassische Theorie als maßgebend die Resonanzlinie erwarten läßt. Die höheren Serienglieder sollten ohne wesentlichen Einfluß sein, da nach Bevan und Wood[1]) die Elektronenzahl p in diesen Gliedern sehr schnell abnimmt.

Im folgenden soll also an Hand der vorliegenden Dispersionsmessungen von einatomigen Gasen und Dämpfen die Beziehung der Resonanz- und Ionisierungsspannung zu den Eigenwellenlängen der Formeln genauer untersucht werden. Dabei erweist es sich als notwendig und zweckmäßig, das Beobachtungsmaterial einer Durchsicht zu unterziehen.

Beim Vergleich der Dispersionsmessungen mit den Werten, die sich aus den Formeln berechnen, kommt es, darauf sei noch besonders hingewiesen, vor allem darauf an, ob die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung einen systematischen Gang mit der Wellenlänge zeigen.

II. Edelgase.

1. Helium.

a) Beobachtungsmaterial.

Es liegen hier Dispersionsmessungen vor von **Burton**[2]), **Cuthbertson** und **Metcafle**[3]), C. und M. **Cuthbertson**[4]), **Herrmann**[5]) und **Koch**.[6]) Dabei fallen die Werte von **Herrmann** offensichtlich ganz aus dem Rahmen der übrigen Messungen (s. Fig. 2) und können daher unberücksichtigt bleiben. Die Beobachtungen von **Burton** zeigen ungefähr denselben Verlauf der Dispersion wie die drei anderen Meßreihen. Doch liegen die angegebenen Werte durchweg um 7 bis 12 Einheiten der 8. Dezimale höher. Die niedrigsten Werte gibt Koch. Während alle anderen Meßreihen sich auf das sichtbare Gebiet

---

1) R. W. **Wood**, Phil. Mag. (6) 8. S. 293. 1904. — P. V. **Bevan**, Proc. Roy. Soc. (A) 84. S. 209. 1910; 85. S. 58. 1911.

2) W. **Burton**, Proc. Roy. Soc. (A) 80. S. 390. 1908.

3) C. **Cuthbertson** u. E. P. **Metcalfe**, Proc. Roy. Soc. (A) 80. S. 411. 1908.

4) C. u. M. **Cuthbertson**, Proc. Roy. Soc. (A) 84. S. 13. 1910.

5) K. **Herrmann**, Verh. D. phys. Ges. 10. S. 476. 1908.

6) I. **Koch**, Ark. f. Mat. 9. S. 611. 1913.

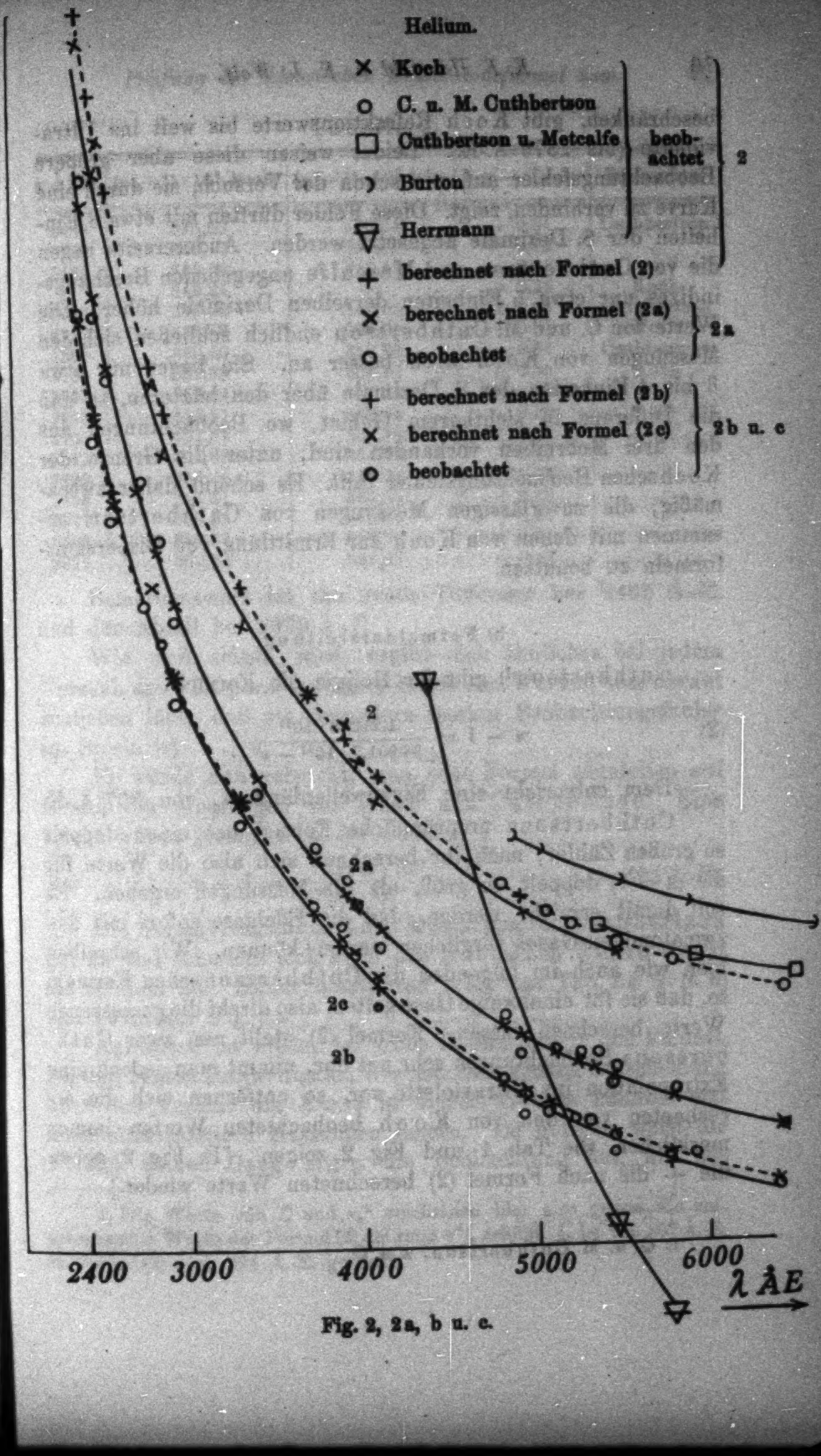

Helium.
× Koch
○ C. u. M. Cuthbertson
□ Cuthbertson u. Metcalfe
) Burton
beob-
achtet
▽ Herrmann
2
+ berechnet nach Formel (2)
× berechnet nach Formel (2a)
○ beobachtet
2a
+ berechnet nach Formel (2b)
× berechnet nach Formel (2c)
○ beobachtet
2b u. c
2
2a
2c
2b
2400
3000
4000
5000
6000
λ ÅE

Fig. 2, 2a, b u. c.

beschränken, gibt **Koch** Refraktionswerte bis weit ins Ultraviolette (bis 2379 Å.-E.). Leider weisen diese aber größere Beobachtungsfehler auf, wie schon der Versuch, sie durch eine Kurve zu verbinden, zeigt. Diese Fehler dürften mit etwa 8 Einheiten der 8. Dezimale angesetzt werden. Andererseits liegen die von **Cuthbertson** und **Metcalfe** angegebenen Brechungsindizes nur etwa 5 Einheiten derselben Dezimale höher. Die Werte von C. und M. **Cuthbertson** endlich schließen sich den Messungen von **Koch** noch besser an. Sie liegen nur etwa 3 bis 4 Einheiten der 8. Dezimale über den letzteren, so daß die Differenz in sichtbarem Gebiet, wo Beobachtungen aus den drei Meßreihen vorhanden sind, unter die Grenze der **Koch**schen Beobachtungsfehler fällt. Es scheint daher zweckmäßig, die zuverlässigen Messungen von **Cuthbertson** zusammen mit denen von **Koch** zur Ermittlung von Dispersionsformeln zu benutzen.

b) Formeldarstellung.

Cuthbertson[1]) gibt für Helium die Formel:

$$n - 1 = \frac{1{,}21238 \cdot 10^{27}}{34991{,}7 \cdot 10^{27} - \nu^2}. \tag{2}$$

Dem entspricht eine Eigenwellenlänge λ_0 von 507 Å.-E. **Cuthbertsons** ursprüngliche Formel hat einen doppelt so großen Zähler; nach ihr berechnen sich also die Werte für die $(n - 1)$ doppelt so groß, als die Messungen ergeben. Es soll damit erreicht werden, daß die Edelgase sofort mit den zweiatomigen Gasen verglichen werden können. Wir schreiben hier, wie auch im folgenden die **Cuthbertson**schen Formeln so, daß sie für einatomige Gase gelten, also direkt die gemessenen Werte berechnen lassen. Formel (2) stellt nun zwar **Cuthbertsons** Beobachtungen sehr gut dar, nimmt man jedoch eine Extrapolation ins Ultraviolette vor, so entfernen sich die errechneten von den von **Koch** beobachteten Werten immer merklicher, wie Tab. 1 und Fig. 2 zeigen. [In Fig. 2 geben die + die nach Formel (2) berechneten Werte wieder.]

---

[1]) C. u. M. **Cuthbertson**, a. a. O.

Tabelle 1.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^7$ beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber.	ber. — beob.	Beobachter
6438	348,63	348,64	+ 0,01	Cuthbertson
5790	349,17	349,15	− 0,02	„
5461	349,50	349,49	− 0,01	„
	349,24	—	+ 0,25	Koch
5086	349,92	349,95	+ 0,03	Cuthbertson
4917	349,80	350,21	+ 0,41	Koch
4800	350,40	350,39	− 0,01	Cuthbertson
4109	351,38	351,83	+ 0,45	Koch
3985	352,04	352,10	+ 0,06	„
3908	352,61	352,41	− 0,20	„
3705	353,09	353,10	+ 0,01	„
3342	353,98	354,65	+ 0,67	„
2926	356,48	357,22	+ 0,74	„
2858	357,51	357,74	+ 0,23	„
2577	359,63	360,44	+ 0,81	„
2465	360,63	361,79	+ 1,16	„
2379	362,54	362,97	+ 0,43	„

Bemerkenswert ist die große Differenz bei 2465 Å.-E. und der Abfall bei 2379 Å.-E.

Wie sich zeigen wird, ergibt sich ähnliches bei jedem Versuch einer Dispersionsformel bei diesen Werten, was darauf schließen läßt, daß ein besonders starker Beobachtungsfehler im Spiele ist.

Es wurde nun versucht, eine neue Formel abzuleiten auf Grund der Messungen von **Koch** und **Cuthbertson**. Eine solche wurde gefunden in der Form:

$$(2a)\qquad n-1=\frac{1.2885\cdot 10^{27}}{87033\cdot 10^{27}-\nu^2}.^{1)}\qquad \lambda_0=494\ \text{A.-E.}$$

Die Formel schließt sich den Messungen von **Cuthbertson** gut an und schmiegt sich auch den **Koch**schen Werten soweit als möglich an. Näher illustrieren möge das Tab. 2a (s. S. 8) und besonders Fig. 2a.

Auffallend ist wieder der große Unterschied in den Fehlern bei den beiden kurzwelligsten Werten. Eine genaue Entscheidung über den Verlauf der Kurve in diesem Gebiete könnten erst noch ultraviolettere Messungen liefern. Im übrigen weist die Formel keinen Gang gegen die Beobachtung auf, wie aus

---

1) Die Werte von C und ν_0^2 erscheinen hier also gegen die entsprechenden Werte der Formel (2) um rund 6 %, erhöht. λ_0 ist von 507 Å.-E. in Formel (2) nach 494 Å.-E. gerückt.

Tabelle 2a.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^7$ beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber.	ber.-beob.	Beobachter
6438	348 63	348,63	0,00	Cuthbertson
5790	349,17	349,11	− 0.06	„
5461	349,50	349,44	− 0,06	„
	349.24		+0,20	Koch
5209	349 81	349,72	− 0,09	Cuthbertson
5086	349,92	349,87	− 0,05	„
4917	349 80	350,11	+ 0,31	Koch
4800	350.40	350,28	− 0,12	Cuthbertson
4109	351,38	351,65	+0,27	Koch
3985	352,04	351,97	− 0,07	„
3908	352.61	352,18	− 0,43	„
3705	353,09	352,84	− 0,25	„
3342	353,98	354.29	+ 0.31	„
2926	356,48	356,72	+ 0,24	„
2858	357,51	357,22	− 0,29	„
2754	358,24	358 06	− 0,18	„
2577	359.63	359.74	+ 0,11	„
2465	360.63	361.02	+ 0,39	„
2379	362,54	362,13	− 0,41	„

Tab. 2a und Fig. 2a ersichtlich ist. Auch bleiben die Differenzen zwischen Rechnung und Messung durchweg innerhalb der Fehlergrenzen. *Formel (2a) gibt also mit einer Eigenfrequenz, die 9 Å.-E ultravioletter ist als die Seriengrenze (503 Å.-E.) die Beobachtungen gut wieder. In dieser Formel tritt aber die Resonanzlinie, die bei 584,4 Å.-E. liegt, überhaupt nicht auf.* Es ist daher zu prüfen, ob nicht eine zweigliedrige Formel, in der die eine Eigenwellenlänge die Resonanzlinie ist, die Messungen ebensogut darstellt.

Wir suchen demnach eine Formel

$$n - 1 = \frac{C_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{C_2}{\nu_2^2 - \nu^2},$$

in der das erste Glied von der Resonanzlinie, das zweite von einer ultravioletten Wellenlänge herrühren soll. C_1, C_2 und ν_2 sind die Unbekannten, die so bestimmt wurden, daß sich die berechnete der beobachteten Kurve gut anschließt. Auf diesem Wege wurden die folgenden beiden Formeln gefunden:

$$(2\text{b}) \qquad n - 1 = \frac{0{,}03579 \cdot 10^{27}}{26352 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{1{,}21414 \cdot 10^{27}}{36471 \cdot 10^{27} - \nu^2}$$

$$\text{mit} \left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = 584{,}4 \text{ Å.-E.} \\ \lambda_2 = 496{,}8 \text{ Å.-E.} \end{array} \right.$$

$$(2\,c)\qquad n-1=\frac{0{,}54598\cdot 10^{27}}{26352\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{1{,}3350\cdot 10^{27}}{95654\cdot 10^{27}-\nu^2}$$

$$\text{mit}\ \begin{cases}\lambda_1 = 584{,}4\ \text{Å.-E.}\\ \lambda_2 = 306{,}7\ \text{Å.-E.}\end{cases}$$

Die Resultate der beiden Formeln gibt Tab. 2b und 2c, in der außerdem in einer besonderen Rubrik die Differenzen der aus beiden Formeln berechneten Werte gegeneinander zu finden sind.

Tabelle 2b und 2c.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^7$ beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber. nach Formel (2b)	Differenz ber. nach Formel (2b) – beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber. nach (Formel 2c)	Differenz ber. nach Formel (2c) – beob.	Differenz ber. n. Form. (2b) – ber. n. F. (2c)	Beobachter
6438	348,63	348,60	– 0,03	348,78	+ 0,15	– 0,18	Cuthbertson
5790	349,17	349.09	– 0,08	349,27	+ 0,10	– 0,18	„
5461	349,50	349,42	– 0,08	349,60	+ 0.10	– 0,18	„
—	349,24	—	+ 0,18	—	+ 0,36	–	Koch
5209	349,81	349,70	– 0,11	349,88	+ 0,07	– 0,18	Cuthbertson
5086	349,92	349,86	– 0,06	350,03	+ 0,11	– 0,17	„
4917	349,80	350,10	+ 0,30	350,26	+ 0,46	– 0,16	Koch
4800	350,40	350,29	– 0 11	350,44	+ 0,04	– 0,15	Cuthbertson
4109	351,38	351,69	+ 0 31	351.81	+ 0,43	– 0,12	Koch
3965	352,04	352,05	+ 0,01	352.14	+ 0,10	– 0,11	„
3908	352,61	352,26	– 0,35	352.35	– 0,26	– 0,09	„
3705	353,09	352,92	– 0,17	353,01	– 0.08	– 0,09	„
3342	353,98	354,43	+ 0.45	354,47	+ 0,49	– 0,04	„
2926	356.48	356 92	+ 0,44	356,90	+ 0,42	+ 0,02	„
2858	357,51	357,46	– 0,05	357,44	– 0,07	+ 0,02	„
2754	358,24	358,32	+ 0 08	358 26	+ 0,02	+ 0,06	„
2577	359,63	360,07	+ 0 44	359,99	+ 0,36	+ 0,08	„
2465	360,63	361,39	+ 0,76	361,28	+ 0,65	+ 0,11	„
2379	362,54	362,54	0,00	362,42	– 0,12	+ 0,12	„

Den guten Verlauf der beiden Kurven lassen noch deutlicher als die Tabelle die Fig. 2b und 2c erkennen, wo ○ die beobachteten, + die nach Formel (2b) und × die nach Formel (2c) berechneten Werte angeben. An den Stellen, wo Rechnung und Beobachtung nahezu zusammenfallen (Differenz $< 0{,}10$) ist nur der beobachtete Wert eingezeichnet. Aus Tabelle und Figur sieht man, daß beide Formeln einen schwachen, aber deutlichen Gang gegeneinander aufweisen. $n_{\lambda=\infty}-1$ berechnet sich nach Formel (2b) zu $346{,}5\cdot 10^{-7}$, nach Formel (2c) zu $346{,}8\cdot 10^{-7}$, d. h. die Differenz, wie sie in der vorletzten Spalte der Tabelle angegeben ist, nimmt vom roten Ende des Spektrums ins Ultrarot weiter in demselben Sinne zu, wie schon im sichtbaren Gebiet und nähert sich dem Wert − 0,20. Die beiden Kurven bleiben also eng beisammen bis zu $\lambda = \infty$.

Wir haben also jetzt drei Formeln von annähernd derselben Leistungsfähigkeit. Es bleibt noch zu prüfen, wieweit das aus diesen Formeln berechnete Quadrat des Brechungsindex mit der bekannten Dielektrizitätskonstante von Helium übereinstimmt. Die Dielektrizitätskonstante ist von Hochheim[1]) zu 1,000074 ± 0,00004 bestimmt. Die aus den Formeln extrapolierten Werte für $n^2_{\lambda=\infty}$ gibt Tab. 2d.

Tabelle 2d.

n^2_∞ ber.	Zur Berechnung benutzte Formel
1,00006932	2a
1,00006930	2b
1,00006935	2c

Die Formeln liefern also übereinstimmend $\varepsilon = 1{,}000069$. Wenn man den Beobachtungsfehler der Dielektrizitätskonstantenbestimmung berücksichtigt, kann *die Übereinstimmung zwischen* n^2_∞ *und* ε *eine so gut wie vollständige genannt werden.* Andererseits läßt die Tatsache, daß die drei Formeln gleiche n^2_∞-Werte ergeben, es nicht zu, mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante einer von ihnen den Vorzug zu geben.[2])

Auch in den zweigliedrigen Formeln hat das Glied, das neben der Resonanzlinie eingeht, eine Wellenlänge, die ultravioletter ist als die Grenze der Absorptionsserie, wobei allerdings der Abstand dieses zweiten Gliedes von der Seriengrenze in Formel (2b) nur 6 Å.-E. beträgt gegenüber 200 Å.-E. in Formel (2c). Beide Formeln weisen ferner der Resonanzlinie einen kleineren Einfluß zu als dem zweiten Gliede. Näheres darüber s. weiter unten, wo die Werte p der Zahl der pro Atom wirksamen Elektronen aus den Formeln berechnet und zusammengestellt sind. In Formel (2b) ist dieser Einfluß besonders klein, so daß der Beitrag des ersten Gliedes zu den Werten der Brechungsindizes im sichtbaren Gebiet trotz der verhältnismäßig großen Nähe der Resonanzlinie nur etwa 4 Proz. beträgt.

---

[1]) E. Hochheim, Verh. D. phys. Ges. 10. 446. 1908.

[2]) Aus diesem Resultat folgt, daß Messungen im Ultrarot, deren Genauigkeit nicht über die der Cuthbertsonschen hinausgeht, keine Entscheidung zwischen den Formeln liefern könnten, sondern nur weitere Messungen im Ultraviolett.

2. Neon.

Auch bei Neon errechnet sich aus der Cuthbertsonschen Formel¹) das Doppelte der gemessenen Werte. Wir werden sie wieder so benutzen, daß sie direkt die Beobachtungen gibt. Das wird noch einmal besonders betont, da in der Literatur²) sich häufig Unklarheiten finden. Die Cuthbertsonschen³) Dispersionsmessungen sind die einzigen für Neon vorliegenden und umfassen wieder nur das sichtbare Gebiet. Cuthbertsons Formel:

$$n - 1 = \frac{2{,}59326 \cdot 10^{27}}{38916{,}2 \cdot 10^{27} - \nu^2}; \quad \lambda_0 = 480{,}9 \text{ Å.-E.}$$

gibt diese Beobachtungen fast exakt wieder. Es liegt also kein Grund vor zur Aufstellung einer neuen. Immerhin dürften aber, und das gilt auch für Krypton und Xenon, Messungen im Ultravioletten hier einmal eine ähnliche Korrektur fordern, wie sie sich bei He und Argon als nötig erweist. Zurzeit ist das Beobachtungsmaterial auf einen zu engen Spektralbereich begrenzt.

Vorläufig haben wir eine Eigenwellenlänge von 481 Å.-E. in der Dispersionsformel, gegenüber einer Ionisierungsspannung

---

1) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 84. 13. 1910.

2) So bringt Loria in seiner „Lichtberechnung in Gasen usw.“, Braunschweig 1914, zwar immer die Formel, die die doppelten Werte berechnet. Bei Neon, Krypton und Xenon gibt er auch für die ($n - 1$) diese doppelten Werte an; bei Helium und Argon dagegen die einfachen. Endlich sind die Werte für Xenon zehnmal zu klein. Diese Werte sind auch in das Lehrbuch der Physik von Chwolson, Bd. II, 2, Braunschweig, 2. Aufl., 1922, übergegangen.

3) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 83. S. 149. 1909; 84. S. 13. 1910.

letzten Spalte der Tabelle angegeben ist, nimmt vom roten Ende des Spektrums ins Ultrarot weiter in demselben Sinne zu, wie schon im sichtbaren Gebiet und nähert sich dem Wert $-0{,}20$. Die beiden Kurven bleiben also eng beisammen bis zu $\lambda = \infty$.

Wir haben also jetzt drei Formeln von annähernd derselben Leistungsfähigkeit. Es bleibt noch zu prüfen, wieweit das aus diesen Formeln berechnete Quadrat des Brechungsindex mit der bekannten Dielektrizitätskonstante von Helium übereinstimmt. Die Dielektrizitätskonstante ist von Hochheim[1]) zu $1{,}000074 \pm 0{,}00004$ bestimmt. Die aus den Formeln extrapolierten Werte für $n^2_{\lambda=\infty}$ gibt Tab. 2d.

Tabelle 2d.

n^2_∞ ber.	Zur Berechnung benutzte Formel
1,00006932	2a
1,00006930	2b
1,00006935	2c

Die Formeln liefern also übereinstimmend $\varepsilon = 1{,}000069$. Wenn man den Beobachtungsfehler der Dielektrizitätskonstantenbestimmung berücksichtigt, kann *die Übereinstimmung zwischen n^2_∞ und ε eine so gut wie vollständige genannt werden.* Andererseits läßt die Tatsache, daß die drei Formeln gleiche n^2_∞-Werte ergeben, es nicht zu, mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante einer von ihnen den Vorzug zu geben.[2])

Auch in den zweigliedrigen Formeln hat das Glied, das neben der Resonanzlinie eingeht, eine Wellenlänge, die ultravioletter ist als die Grenze der Absorptionsserie, wobei allerdings der Abstand dieses zweiten Gliedes von der Seriengrenze in Formel (2b) nur 6 Å.-E. beträgt gegenüber 200 Å.-E. in Formel (2c). Beide Formeln weisen ferner der Resonanzlinie einen kleineren Einfluß zu als dem zweiten Gliede. Näheres darüber s. weiter unten, wo die Werte p der Zahl der pro Atom wirksamen Elektronen aus den Formeln berechnet und zusammengestellt sind. In Formel (2b) ist dieser Einfluß besonders klein, so daß der Beitrag des ersten Gliedes zu den Werten der Brechungsindizes im sichtbaren Gebiet trotz der verhältnismäßig großen Nähe der Resonanzlinie nur etwa 4 Proz. beträgt.

---

[1]) E. Hochheim, Verh. D. phys. Ges. 10. 446. 1908.

[2]) Aus diesem Resultat folgt, daß Messungen im Ultrarot, deren Genauigkeit nicht über die der Cuthbertsonschen hinausgeht, keine Entscheidung zwischen den Formeln liefern könnten, sondern nur weitere Messungen im Ultraviolett.

2. Neon.

Auch bei Neon errechnet sich aus der Cuthbertsonschen Formel[1]) das Doppelte der gemessenen Werte. Wir werden sie wieder so benutzen, daß sie direkt die Beobachtungen gibt. Das wird noch einmal besonders betont, da in der Literatur[2]) sich häufig Unklarheiten finden. Die Cuthbertsonschen[3]) Dispersionsmessungen sind die einzigen für Neon vorliegenden und umfassen wieder nur das sichtbare Gebiet. Cuthbertsons Formel:

$$n - 1 = \frac{2{,}59326 \cdot 10^{27}}{38916{,}2 \cdot 10^{27} - \nu^2}; \quad \lambda_0 = 480{,}9 \text{ Å.-E.}$$

gibt diese Beobachtungen fast exakt wieder. Es liegt also kein Grund vor zur Aufstellung einer neuen. Immerhin dürften aber, und das gilt auch für Krypton und Xenon, Messungen im Ultravioletten hier einmal eine ähnliche Korrektur fordern, wie sie sich bei He und Argon als nötig erweist. Zurzeit ist das Beobachtungsmaterial auf einen zu engen Spektralbereich begrenzt.

Vorläufig haben wir eine Eigenwellenlänge von 481 Å.-E. in der Dispersionsformel, gegenüber einer Ionisierungsspannung von 575 Å.-E.[1]) Erstere ist also auch hier ultravioletter als die Seriengrenze. Eine *wesentliche* Verschiebung dürfte dieses Verhältnis, nach Helium und Argon zu schließen, durch weitere Messungen nicht mehr erfahren.

---

[1]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 84. 13. 1910.

[2]) So bringt Loria in seiner „Lichtberechnung in Gasen usw.", Braunschweig 1914, zwar immer die Formel, die die doppelten Werte berechnet. Bei Neon, Krypton und Xenon gibt er auch für die ($n - 1$) diese doppelten Werte an; bei Helium und Argon dagegen die einfachen. Endlich sind die Werte für Xenon zehnmal zu klein. Diese Werte sind auch in das Lehrbuch der Physik von Chwolson, Bd. II, 2, Braunschweig, 2. Aufl., 1922, übergegangen.

[3]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 83. S. 149. 1909; 84. S. 13. 1910.

3. Argon.

a) Diskussion der Messungen.

Bei Argon stimmen die Werte der verschiedenen Beobachter noch weniger untereinander überein als bei Helium. Ganz aus der Reihe fallen die Werte von Ahrberg.[2]) Die Messungen von Cuthbertson[3]) ergeben wie bei Helium den gleichen Verlauf, den die Beobachtungen von Burton[4]) zeigen, und liegen, wie dort, tiefer als die letzteren. Doch ist hier die Differenz viel größer: 20 bis 25 Einheiten der 7. Dezimale, also ungefähr das 25fache. Allerdings sind die $(n-1)$-Werte bei Argon etwa 8mal größer als bei Helium. Trotzdem ist die relative Übereinstimmung immer noch schlechter. Da die beiden Meßreihen sich wieder nur über das sichtbare Gebiet erstrecken, stellen die bis weit ins Ultraviolette (bis 2441 Å.-E.) reichenden sorgfältigen Messungen von A. Quarder[5]), die kürzlich veröffentlicht wurden, eine wertvolle Bereicherung dar. Soweit die Quarderschen Beobachtungen in dasselbe Gebiet fallen, wie die von Burton und Cuthbertson, liegen sie durchweg zwischen den Werten dieser beiden und zwar immer näher bei denen von Cuthbertson. Die Kurven der drei Beobachter zeigen auch ungefähr einen gleichen Verlauf. Am besten vermag die Verhältnisse Fig. 3 veranschaulichen, wo × die Quarderschen, ○ die Cuthbertsonschen und □ die Burtonschen Messungen bezeichnen. Die von Ahrberg gefundenen Brechungsindizes sind durch ɔ bezeichnet. Der Abstand der Werte von Quarder gegen die von Cuthbertson ist nun aber hier viel größer (auch in Prozenten) als bei

---

[1] Die Werte der Ionisierungs- und Resonanzspannung sind für Helium aus Landolt-Börnstein entnommen; für Neon und Argon sind die letzten Werte benutzt, die Hertz aus Elektronenstoßmessungen gewann (Zeitschr. f. Physik 18. 1923).

[2] F. Ahrberg, Diss. Halle 1909.

[3] C. u. M. Cuthbertson, a. a. O.

[4] W. Burton, a. a. O.

[5] A. Quarder, Ann. d. Ph. 74. 1924.

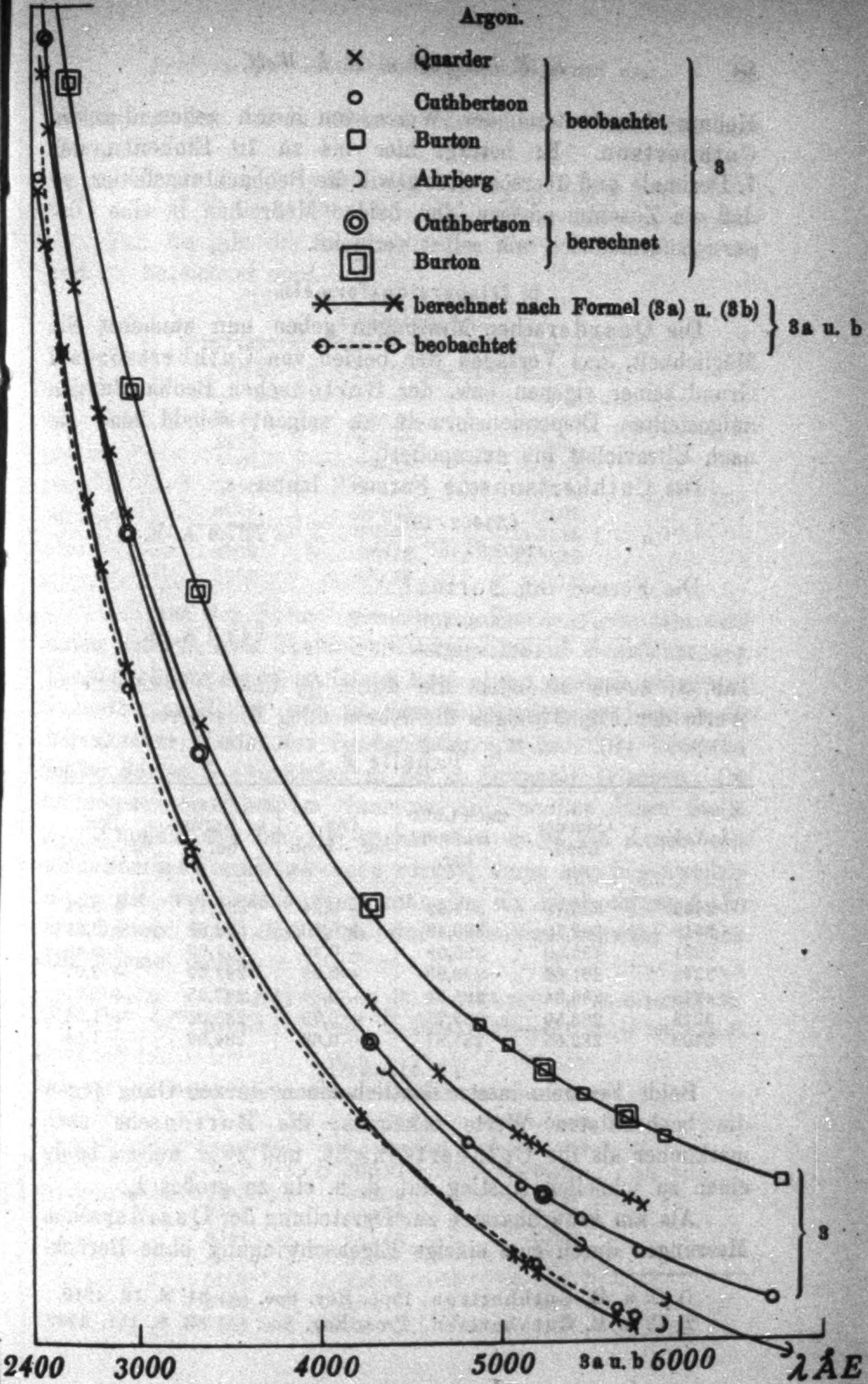

Argon.
× Quarder
○ Cuthbertson
□ Burton
☽ Ahrberg
beobachtet
◎ Cuthbertson
▣ Burton
berechnet
3
berechnet nach Formel (3a) u. (3b)
beobachtet
3a u. b
3
2400
3000
4000
5000
3a u. b
6000
λ ÅE

Fig. 3, 3a u. b.

Helium der Abstand der Werte von Koch gegen die von Cuthbertson. Er beträgt hier bis zu 10 Einheiten der 7. Dezimale und überschreitet gewiß die Beobachtungsfehler, so daß ein Zusammenfassen der beiden Meßreihen in eine Dispersionsformel sich von selbst verbietet.

b) Dispersionsformeln.

Die Quarderschen Messungen geben nun zunächst die Möglichkeit, das Versagen der beiden von Cuthbertson auf Grund seiner eigenen bzw. der Burtonschen Beobachtungen aufgestellten Dispersionsformeln zu zeigen, sobald man sie nach Ultraviolett hin extrapoliert.

Die Cuthbertsonsche Formel[1]) lautet:

$$n - 1 = \frac{4{,}71682 \cdot 10^{27}}{17008{,}9 \cdot 10^{27} - \nu^2}; \qquad \lambda_0 = 727{,}4 \text{ Å.-E.}$$

Die Formel von Burton[2]):

$$n - 1 = \frac{4{,}562 \cdot 10^{27}}{16335 \cdot 10^{27} - \nu^2}; \qquad \lambda_0 = 742{,}3 \text{ Å.-E.}$$

Tab. 3, sowie besonders die durch ◎ und ▽ bezeichneten Werte der Fig. 3 mögen die Abweichung illustrieren.

Tabelle 3.

λ Å.-E.	Quarder beob.	nach Cuthbertson ber.	Diff. ber.—beob.	n. Burton ber.	Diff. ber.—beob.
2442	303,78	304,32	+ 0,54	307,72	+ 3,94
2618	300,38	300,48	+ 0,10	303,69	+ 3,31
2961	295,50	295,08	− 0,42	297,99	+ 2,49
3349	291,62	290,99	− 0,63	293,69	+ 2,07
4275	286,34	285,54	− 0,80	287,95	+ 1,61
5218	283,50	282,77	− 0,73	285,06	+ 1,56
5700	282,55	281,87	− 0,68	284,09	+ 1,54

Beide Formeln lassen deutlich einen starken Gang gegen die beobachteten Werte erkennen; die Burtonsche noch merklicher als die Cuthbertsonsche, und zwar weisen beide einen zu schnellen Anstieg auf, d. h. ein zu großes λ_0.

Als am brauchbarsten zur Darstellung der Quarderschen Messungen durch eine einzige Eigenschwingung ohne Berück-

---

1) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 84. S. 13. 1910.

2) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 83. S. 151. 1909.

sichtigung der beiden anderen Meßreihen erwies sich eine Formel:

$$(3\,\mathrm{a})\qquad n-1=\frac{4{,}9981\cdot 10^{27}}{17953\cdot 10^{27}-\nu^2};\quad \lambda_0=708{,}0\ \text{Å.-E.}$$

Tab. 3a gibt die so errechneten Werte, die in Fig. 3a mit ○ bezeichnet sind.

Tabelle 3a.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^6$ ber.	Diff. ber.—beob.
2442	303,97	+ 0,19
2618	300,37	− 0,01
2961	295,28	− 0,22
3349	291,43	− 0,19
4275	286,25	− 0,09
5218	283,63	+ 0,18
5700	282,77	+ 0,22
5782	282,65	+ 0,18

Die aus der Formel gewonnenen Werte zeigen also noch einen kleinen, aber deutlichen Gang gegen die Beobachtungen. Die berechnete Kurve ist immer noch etwas zu stark gekrümmt. Immerhin schließen sich in dem durchmessenen Bereich die berechneten Werte den beobachteten gut an. Die Versuchsfehler dürfen 5—10 Einheiten der 8. Dezimale betragen. Die Differenzen erreichen im Maximum 22 Einheiten dieser Stelle.

Ähnlich wie bei He konnte nun auch bei Argon eine zweigliedrige Formel gefunden werden, deren eine Eigenwellenlänge die der Resonanzlinie ist. Da die Beobachtungsfehler hier kleiner sind, ließ sich eine eindeutige Auswahl treffen. Die Formel lautet:

$$(3\,\mathrm{b})\quad n-1=\frac{0{,}02715\cdot 10^{27}}{8499{,}6\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{5{,}0131\cdot 10^{27}}{18215\cdot 10^{27}-\nu^2};\quad \begin{cases}\lambda_1=1029\ \text{Å.-E.}\\ \lambda_2=702{,}9\ \text{Å.-E.}\end{cases}$$

Tabelle 3b.

λ Å.-E	$(n-1)\cdot 10^6$ ber.	ber.—beob.
2442	303,97	+ 0,19
2618	300,37	− 0,01
2961	295,28	− 0,22
3349	291,42	− 0,20
4275	286,25	− 0,09
5218	283,63	+ 0,18
5700	282,77	+ 0,22
5782	282,65	+ 0,18

Die zweigliedrige Formel führt also zu genau denselben Werten wie die eingliedrige. Sie schmiegt sich den Beobachtungen gut an, läßt aber doch noch einen merklichen Gang gegen diese bestehen. Beachtung verdient, daß der Zähler des ersten Gliedes in Formel (3b) ungefähr dieselbe Größe hat, wie der entsprechende Zähler in der Heliumformel (2b). *Demnach ist auch hier der Beitrag des ersten Gliedes, in das die Resonanzlinie eingeht, zu den $(n-1)$-Werten klein gegen den des zweiten:* 3,30 gegen 279,35 bei 5782 Å.-E., 3,88 gegen 300,09 bei 2472 Å.-E.

Um nun zu prüfen, ob es eventuell eine andere zweigliedrige Formel gibt, welche die Beobachtung exakt darstellt, betrachten wir folgende Aufgabe:

Die Dispersion des Argons soll dargestellt werden durch eine Gleichung von der Form:

$$n-1=\frac{C_1}{\nu_1^2-\nu^2}+\frac{C_2}{\nu_2^2-\nu^2}. \tag{4}$$

Setzen wir für ν_2 die Resonanzlinie (die übrigens leider nicht so genau bekannt zu sein scheint wie bei Helium), so bleiben in einer Gleichung:

$$n-1=\frac{x}{z-\nu^2}+\frac{y}{\nu_2^2-\nu^2}, \tag{5}$$

die drei Unbekannten x, y und z. Wir haben also mit anderen Worten das Problem der Lösung einer Gleichung zweiten Grades mit drei Unbekannten. Die Gleichung wurde zunächst allgemein nach z aufgelöst. Rechnung und Formeln sind in einem Anhang besonders angegeben. Durch Einsetzen zweier möglichst weit auseinanderliegenden und eines dazwischen liegenden λ und der entsprechenden Brechungsindizes werden dann die gesuchten Größen gewonnen. Für Argon ergeben sich auf diesem Wege unter Benutzung der Wellenlängen 5287, 3349 und 2442 Å.-E. mit den zugehörigen Brechungsindizes folgende beiden Formeln:

$$n-1=\frac{8{,}2305\cdot10^{27}}{10215{,}3\cdot10^{27}-\nu^2}-\frac{4{,}4851\cdot10^{27}}{8499{,}6\cdot10^{27}-\nu^2};\quad\begin{cases}\lambda_1=938{,}6\text{ Å.-E.}\\ \lambda_2=1029\text{ Å.-E.}\end{cases} \tag{6}$$

$$n-1=\frac{84{,}3615\cdot10^{27}}{8596{,}39\cdot10^{27}-\nu^2}-\frac{81{,}0574\cdot10^{27}}{8499{,}6\cdot10^{27}-\nu^2};\quad\begin{cases}\lambda_1=1023{,}2\text{ Å.-E.}\\ \lambda_2=1029\text{ Å.-E.}\end{cases} \tag{7}$$

Für die erste dieser beiden gibt Tab. 4 einige Werte:

Tabelle 4.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^6$ ber.	Diff. ber.—beob.
2422	303,76	− 0,02
2618	300,43	+ 0,05
3349	291,71	+ 0,02
4561	285,08	+ 0,09
5782	282,58	+ 0,11

Eine etwas weniger gute Übereinstimmung liefert Formel 7, was daran liegt, daß bei Rechnung mit siebenstelligen Logarithmen die Differenz zweier nahe gleicher Zahlen zu bilden ist. Eine genauere Durchrechnung erübrigt sich aber, da, wie gleich näher ausgeführt wird, beide Formeln physikalisch unbrauchbar sind.

Um das Resultat zu diskutieren, soll das Ziel der Rechnung einmal etwas anders formuliert werden. Ein Stück einer Kurve ist durch Messungen bekannt. Dieses Stück, so nehmen wir jetzt an, sei enthalten in einer Kurve von der Form der Fig. 4. Diese Annahme steckt in Gleichung (4), ist aber enger gefaßt, denn sie verlangt weiter, daß beide Zähler in Formel (4) positiv seien. Negative Zähler geben einen anderen Verlauf der Kurve und sind physikalisch unbrauchbar, da ja $C = \frac{1}{2\pi}\,\frac{Ne^2}{m}$ notwendig positiv ist. Nun liefert unser System von drei Gleichungen zweiten Grades zwar zwei Lösungen, bei denen die Abweichungen von der Beobachtung unterhalb der Versuchs-

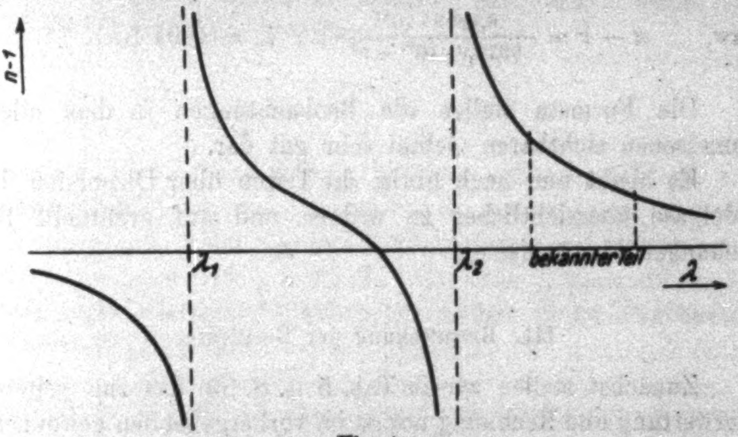


Fig. 4.

fehler liegen. Aber in beiden Lösungen ist C_2 negativ. Damit ist erwiesen, daß *die Dispersion des Argons sich durch eine zweigliedrige Formel nicht darstellen läßt, wenigstens dann nicht, wenn man die eine der beiden Eigenwellenlängen der Resonanzlinie gleichsetzt.* Die stärkere Krümmung der auf anderem Weg gefundenen Formel (3b) scheint eher auf eine Formel hinzuweisen, in die noch ein drittes weit kurzwelligeres Glied als die Seriengrenze einzusetzen wäre. Aber für die dreigliedrige Formel hätten wir bereits fünf Gleichungen mit fünf Unbekannten nötig, wobei in der Durchrechnung Gleichungen höheren als zweiten Grades aufträten, ganz abgesehen von der verwirrenden Umständlichkeit der numerischen Auswertung eines solchen Systems.

4. Krypton und Xenon.

Für Krypton und Xenon gibt Cuthbertson[1]) die Formeln:

$$n - 1 = \frac{5{,}8445 \cdot 10^{27}}{12767{,}9 \cdot 10^{27} - \nu^2}\,; \qquad \lambda_0 = 839{,}6 \text{ Å.-E.}$$

bzw. $$n - 1 = \frac{6{,}1209 \cdot 10^{27}}{8977{,}9 \cdot 10^{27} - \nu^2}\,; \qquad \lambda_0 = 1001 \text{ Å.-E.}$$

Die Formeln stellen die Beobachtungen in dem allein gemessenen sichtbaren Gebiet sehr gut dar.

Es bleibt nun noch übrig, die Daten über Dispersien der Edelgase übersichtlicher zu ordnen und auf eventuelle Beziehungen hinzuweisen.

III. Besprechung der Resultate.

Zunächst stellen wir in Tab. 5 (s. S. 89) das zur weiteren Verwertung und Rechnung nötige im vorhergehenden gewonnene Material zusammen, um dann zur Einzelbesprechung überzugehen.

1. Zahl der Dispersionselektronen.

Im folgenden soll jetzt auf Grund unserer Dispersionsformeln die Zahl p der pro Atom und Eigenwellenlänge wirk-

---

[1]) C. u. M. Cuthbertson, a. a. O.

Tabelle 5.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	
$[(n-1)_{4800} - (n-1)_{6438}] \cdot 10^7$	1,77	3,0	29,6	60,1	141	Cuthbertson beob. u. ber.
	1,65	—	28,0	—	—	ber. nach (2a) u. (3a)
	1,69	—	—	—	—	n. Formel (2b) bzw. (3b)
	1,66	—	—	—	—	nach Formel (2c)
$C \cdot 10^{-27}$	1,21	2,59	4,72	5,34	6,12	Cuthbertson beob. u. ber.
	1,28	—	5,0	—	—	n. Formel (2a) bzw. (3a)
	1,21 u. 0,036	—	5,01 u. 0,027	—	—	n. Formel (2b) bzw. (3b)
	1,34 u. 0,55	—	—	—	—	nach Formel (2c)
$\nu_0^2 \cdot 10^{-27}$	34 992	38916	17 009	12768	8978	Formeln von Cuthbertson
	37 033	—	17 953	—	—	n. Formel (2a) bzw. (3a)
	36 471 u. Res. lin.	—	18 215 u. Res. lin.	—	—	n. Formel (2b) bzw. (3b)
	95 654 u. Res. lin.	—	—	—	—	nach Formel (2c)

samen Elektronen bestimmt werden. Wir haben schon auf S. 71 die Beziehung angegeben:

$$p = \frac{N}{L}$$

und

$$C = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{e^2 N}{m} \, .$$

Daraus folgt:

$$p = \frac{2\pi m C}{e^2 L} \, .$$

Die aus den Dispersionsformeln auf diesem Wege berechneten p-Werte gibt Tab. 6:

Tabelle 6.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	
p	1,11	2,37	4,32	4,90	5,61	n. Cuthbertsons Form.
	1,18	—	4,58	—	—	n. Formel (2a) bzw. (3a)
p_1	0,033	—	0,025	—	—	n. Formel (2b) bzw. (3b)
	0,500	—	—	—	—	nach Formel (2c)
p_2	1,11	—	4,59	—	—	n. Formel (2b) bzw. (3b)
	1,22	—	—	—	—	nach Formel (2c)

Wenn wir nun die Resultate aus den eingliedrigen Formeln betrachten, zeigt sich zunächst folgende eigenartige Tatsache:

Bei Helium ist pro Atom 1 Elektron wirksam. Neon mit der ersten ausgebildeten Achterschale zeigt 2,4 Elektronen. Von Neon zu Argon verdoppelt sich die Zahl p beinahe, obwohl auch Argon nur Achterschalen hat. Dagegen ist die Zunahme von Argon zu Krypton nur gering, trotzdem jetzt die Besetzung der Elektronenschalen, allerdings der inneren, eine viel reichere geworden ist. Der relativ große Sprung zwischen Neon und Argon neben dem kleinen zwischen Argon und Krypton und einem mittleren zwischen Krypton und Xenon ist eine Erscheinung, die in anderen Vertikalreihen des periodischen Systems und in bezug auf andere Eigenschaften schon von Grimm hervorgehoben worden ist.[1])

Sowohl das starke Anwachsen des p von Neon zu Argon, als auch die Tatsache, daß es auch von Argon bis Xenon noch zunimmt, lassen die Mitwirkung des tieferen Niveaus in den Bereich der Möglichkeit rücken.

Die Niveauwerte nach Bohr und Coster[2]) lassen deren Mitwirkung sogar besonders wahrscheinlich erscheinen. Bei Helium haben wir nur die zweifach besetzte K-Schale. Aber bei Neon liegen bereits vier Möglichkeiten vor: die doppelt besetzte K-Schale und die acht Elektronen der drei L-Niveaus L_{11}, L_{21} und L_{22}.[3]) Neben dem obersten, dem L_{22}-Niveau, dessen Resonanzspannung bei 771 Å.-E. liegt und dessen Ionisierungsspannung 575 Å.-E. entspricht, scheint notwendig nicht nur L_{21}, sondern auch das noch tiefer liegende L_{11} in einer Dispersionsformel in Rechnung gesetzt werden zu müssen. Denn aus dem L_{11}-Term berechnet sich die Ionisierungsspannung zu etwa 290 Å.-E. und die entsprechende Resonanzlinie liegt noch näher am sichtbaren Gebiet. Eigenwellenlängen von etwa 300 Å.-E. üben aber auf die Dispersion im sichtbaren Gebiet und im anschließenden Ultraviolett noch einen sehr deutlich bemerkbaren Einfluß aus wie Formel (2c) zeigt. Dagegen kommt die K-Schale für die Dispersion bereits beim Argon kaum mehr in Betracht.

---

1) H. G. Grimm, Zeitschr. f. phys. Ch. 98. S. 353. 1921.

2) N. Bohr u. D. Coster, Zeitschr. f. Phys. 12. S. 342. 1922.

3) Die Bezeichnung der Niveaus ist A. Sommerfelds Buche „Atombau und Spektrallinien", Braunschweig 1924, entnommen.

Ähnlich wie beim Neon liegen die Verhältnisse beim Argon, Krypton und Xenon, mit dem Unterschiede, daß die Zahl der zu berücksichtigenden Niveaus mit wachsender Ordnungszahl zunimmt. Das erstmalige Mitwirken einer tiefer liegenden Achterschale ließe so den Sprung Neon–Argon verständlicher erscheinen und die stärkere Besetzung sowie größere Zahl der die Dispersion bestimmenden Niveaus spräche im Sinne der Steigerung der Zahl p von Argon zu Xenon, wie sie Tab. 6 erkennen läßt.

Beim Übergang zu den zweigliedrigen Formeln zeigt sich folgendes Bild:

Die Elektronenzahl des Hauptgliedes ist in den zweigliedrigen Formeln von derselben Größenordnung wie in den eingliedrigen und nimmt in der gleichen Weise von Helium bis Xenon zu. Dagegen weisen Formel (2b) und (3b) der Resonanzlinie eine sehr geringe Elektronenzahl zu: beim Helium trifft [nach (2b)] auf 30 Atome ein Resonanzelektron, beim Argon auf 40 Atome ein solches; dem steht gegenüber, daß für das andere Glied auf jedes Atom 1,1 bzw. 4,6 Elektronen kommen. Dieselbe Zahl, nämlich $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$, fanden Füchtbauer und Joos[1]) für die starke Absorptionslinie 2536 in Quecksilberdampf auf Grund ihrer Messungen über Verbreiterung von Spektrallinien. Ob hier eine Analogie vorliegt, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Denn neben der Interkombinationslinie 2536 (Typus $1S-2p_2$) gibt es bei Quecksilber eine zweite, von der Grundbahn $1S$ ausgehende Linie vom Typus $1S-2P$ (1849 Å.-E.). Ferner bestimmten Füchtbauer und Hofmann[2]) für Alkalien die Resonatorenzahl p der Resonanzlinie pro Atom gleich 1, so daß danach Alkalidämpfe auf jeden Fall sich anders verhalten müßten als die Edelgase. Formel (2c) dagegen weist der Resonanzlinie einen stärkeren Einfluß zu als (2b) und (3b). Nach ihr trifft auf je zwei Atome ein diesbezügliches Elektron. Doch ergibt die folgende Diskussion, daß diese Formel nicht sehr wahrscheinlich ist.

---

1) Chr. Füchtbauer u. G. Joos, Phys. Zeitschr. 23. S. 73. 1922; Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 204. 1923.

2) Chr. Füchtbauer u. Hofmann, a. a. O.

2. Eigenwellenlängen.

Wenn wir jetzt die aus den Dispersionsformeln sich ergebenden Eigenwellenlängen mit den Ionisierungs- und Resonanzspannungen, soweit sie uns auf Grund der Elektronenstoßmessungen bekannt sind, vergleichen, so ergibt sich, wie Tab. 7 zeigt, folgendes:

Tabelle 7.

	Eigenwellenlänge aus Dispersionsform.	Ionisierungsspannung in Å.-E.	Resonanzlinie in Å.-E.	Benutzte Dispersionsformel
He	494 496,8 306,7	508	584,4	2a 2b 2c
Ne	480,9	575	771	Formel von Cuthbertson
Ar	708,0 702,9	807	1029	3a 3b
Kr	839,6	—	—	Formel von Cuthbertson
Xe	1001,4	—	—	Formel von Cuthbertson

[Bei den zweigliedrigen Formeln sind in die Tabelle nur die Eigenwellenlängen des zweiten Gliedes aufgenommen, während in das erste ja die Resonanzlinie eingeht.)

Die aus den eingliedrigen Dispersionsformeln berechneten Eigenwellenlängen sind alle ultravioletter als die Seriengrenze, müssen also bei Festhaltung der Gültigkeit der Dispersionsformel wohl als Schwerpunkt des kontinuierlichen Absorptionsspektrums gedeutet werden. Fassen wir jetzt die Größe des Abstandes dieses Schwerpunkts von der Seriengrenze ins Auge, so zeigen die drei Edelgase folgendes Verhalten:

He	9 A.-E.	Ne	94 A.-E.	Ar	99 A.-E.

Wenn wir dieses Ergebnis mit Harrisons Messungen vergleichen, so finden wir, daß der Schwerpunkt beim Neon und Argon fast schon etwas weit abliegt. Aber wir haben eben beim Neon und Argon auch mit ganz andern Verhältnissen zu rechnen, da hier dem einzelnen Leuchtelektron der Alkalien die achtfach besetzte Schale dieser Gase gegenübersteht. Bei He mit der nur zweifach besetzten Schale liegt die Eigenwellenlänge aus Formel (2a) bedeutend näher an der Seriengrenze.

Gehen wir zu den zweigliedrigen Formeln, so geben (2b) und (3b), in denen die Resonanzlinie nur eine kleine Rolle spielt, dasselbe Bild für den Abstand der Wellenlänge des zweiten Summanden von der Seriengrenze:

He 6 Å.-E. Ar 104 Å.-E.

Ganz anders stellt sich dagegen Formel (2c) dar, in der der Resonanzlinie $^1/_2$ Elektron pro Atom zukommt. Hier wird der Abstand bei Helium:

He 196 Å.-E.

Hiernach läge der Schwerpunkt etwa 200 Å.-E. von der Grenze weg, also ganz gewiß in einem Gebiet, wo bei den Alkalien nach S. 72 der Dampf schon wieder sehr durchlässig ist. Eine entsprechende Formel für Argon wurde nicht gefunden, was ebenfalls gegen Formel (2c) und für Formel (2b) zu sprechen scheint.

Bemerkenswert erscheint endlich, besonders mit Rücksicht auf die Theorie Wentzels[1], daß in der Neonformel und in der Argonformel (3a), also in den beiden eingliedrigen Formeln, der *Abstand der Eigenwellenlänge von der Resonanzlinie jedesmal rund 300 Å.-E. beträgt*, und zwar so, daß er vom Neon zu Argon, d. h. also mit Annäherung der Resonanzlinie an das sichtbare Gebiet, noch wächst:

Ne 290 Å.-E.
Ar 321 Å.-E.

Bei Helium gibt die eingliedrige Formel (2a) einen Abstand von 90 Å.-E. Die nach Wentzel allein maßgebende Resonanzlinie liegt aber beim Helium besonders weit von dem untersuchten Gebiet ab, so daß doch gerade hier wohl der größte Abstand erwartet werden sollte.

Auf die quantentheoretische Erklärung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums ist bereits auf S. 72 hingewiesen. Soll nun dieses kontinuierliche Spektrum mit seinem Schwerpunkt in die klassische Dispersionsformel eingehen, so kann es nicht ausbleiben, daß neben den bereits erwähnten, mehr am Mangel genügender Messungen liegenden, zunächst noch allerlei andere Schwierigkeiten theoretischer Art auftreten, die man derzeit noch nicht überwinden kann.

---

[1] G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **29**. S. 306. 1924.

3. Stärke der Dispersion und Refraktion.

Die Zahl p der pro Atom wirksamen Elektronen ist proportional C. Die Stärke der Dispersion nimmt aber, wie Tab. 5 zeigt, viel schneller mit der Ordnungszahl zu als C bzw. p. Das ist auch selbstverständlich, da neben den steigenden Zählern, den C, die ν_0^2 mit der Ordnungszahl abnehmen. Beachtenswert ist auch der relativ große Sprung sowohl der Dispersionsstärke als der ν_0^2 zwischen Neon und Argon, eine Erscheinung, deren Analogon wir schon bei der Elektronenzahl p besprochen haben. Anschaulich möge das Wachsen der Dispersion mit der Ordnungszahl Fig. 5 zeigen.

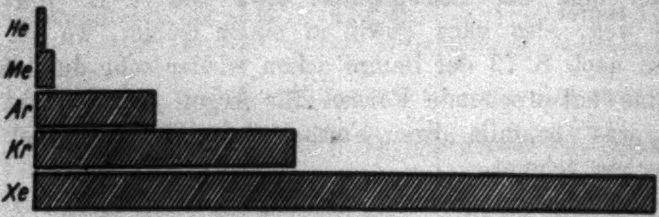


Fig. 5.

Beziehen wir die Werte $[(n-1)_{4800} - (n-1)_{6438}]\cdot 10^7$ aus Tab. 5 alle auf den Wert vom Helium, den wir gleich 1 setzen, so ergeben sich für die relative Stärke der Dispersion die Werte der Tab. 5a.

Tabelle 5a.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Dispersionsstärke bezogen auf Helium	1	1,69	16,7	34,0	79,7

Andrerseits hat **Cuthbertson**[1]) auf eine ganzzahlige Beziehung für die Refraktion aufmerksam gemacht, die für die D-Linie in Tab. 8a dargestellt ist.

---

1) C. **Cuthbertson** u. E. P. **Metcalfe**, Proc. Roy. Soc. 80. S. 411. 1908. C. **Cuthbertson**, Phil. Trans. [A] 204. S. 323. 1905. C. u. M. **Cuthbertson**, Proc. Roy. Soc. [A] 81. S. 440. 1908.

Tabelle 8a.

λ Å.-E.	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$(n-1)_D \cdot 10^7$	349	671	2815	4278	7020
Bezogen auf Helium ergibt sich mit Helium 1	1	2	8	12	20
Abweichung von dieser Ganzzahligkeit in %	—	− 3,9	+ 0,8	+ 2,0	+ 0,6

Eine nähere Prüfung zeigt, daß dasselbe Verhältnis mit einer Abweichung von höchstens 4 Proz. im ganzen gemessenen sichtbaren und ultravioletten Gebiet erhalten bleibt; ja extrapoliert man auf das entfernte Ultrarot, wo $(n-1) = \frac{C}{\nu_0^2}$ gesetzt werden kann, so gilt die Regel dort noch genauer.

Tabelle 8b.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{C}{\nu_0^2} \cdot 10^7$	346,6	681,9	2784,0	4186,0	6819,2
Abweichung von der ganzzahl. Bez. der Tab. 8a in %	—	− 1,6	+ 0,5	+ 0,6	− 1,6

Scheinbar liegt hier ein Widerspruch mit Tab. 5a vor. Denn wenn die ganzzahlige Beziehung, wie sie Tab. 8a gibt, allgemein gilt, so müßte auch Tab. 5a annähernd dieselben Werte liefern wie Tab. 8a. Dieser Widerspruch klärt sich aber leicht, wenn wir berücksichtigen, daß für die einzelnen Gase die Eigenwellenlängen an verschiedenen Stellen des Spektrums weit im Ultraviolett liegen und *im sichtbaren Gebiet die Änderung der* $(n-1)$*-Werte (Dispersion) klein ist gegen* $(n-1)$ selbst (Refraktion). Mit der Annäherung an eine solche Eigenschwingung nimmt das Ansteigen der $(n-1)$ dagegen schnell zu. Nun sind wir im sichtbaren Gebiet schon nahe genug an den Eigenschwingungen, um das Wachsen der Dispersion zu merken, wenn wir vom roten zum blauen Ende des Spektrums kommen. Das abweichende Verhalten in diesem Bereich gegen Tab. 8a in bezug auf die Stärke der Dispersion muß sich also aus einem Gang der prozentischen Abweichung errechnen lassen. Das zeigt die folgende Zusammenstellung, die für vier

Wellenlängen des sichtbaren Gebiets, sowie für eine ultraviolette bei Helium–Argon, diese Abweichung in Proz. angibt.

Tabelle 9.

λ Å.-E.	Ne	Ar	Kr	X
6438	− 3,90	+ 0,70	+ 1,78	+ 0,20
5461	− 3,92	+ 0,96	+ 2,28	+ 0,93
5209	− 3,93	+ 1,05	+ 2,38	+ 1,19
4800	− 3,96	+ 1,25	+ 2,69	+ 1,71
2700	—	+ 4,003	—	–
Differenz der Abweichung zwischen 4800 und 6438 Å.-E.	− 0,6	+ 0,55	+ 0,91	+ 1,51

Die Abweichung wächst also stetig mit der Annäherung an die Eigenfrequenz. Besonders deutlich ist das bei Argon zu sehen, wo der Vergleich mit Helium bis weit ins Ultraviolett möglich ist.

Die Ganzzahligkeit in Tab. 8a ist theoretisch vorläufig noch unerklärlich. Es kann daher hier nur besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß sie auch in dem besonders einfachen Fall einer Extrapolation auf unendlich lange Wellen für die Ausdrücke C/ν_0^2 erhalten bleibt.

IV. Metalldämpfe.

Neben den Edelgasen stehen noch Metalldämpfe mit einigen über das sichtbare Gebiet sich erstreckenden Dispersionsmessungen zur Verfügung, um die bei den Edelgasen aufgefundenen Beziehungen an freien Atomen zu prüfen. Die Zahl der Beobachtungen ist hier allgemein sehr klein und auf einen engen Bereich beschränkt. Nur bei Quecksilber, Cadmium und Zink ließen sich verwendbare Resultate erhoffen. Anstatt der einen Resonanzlinie bei den Edelgasen treten bei diesen drei Elementen zwei starke Absorptionslinien auf:

eine Interkombinationslinie vom Typus $1S - 2p_2$
und das erste Glied der Hauptserie der Einfachlinien vom
Typus $1S - 2P$.

An Stelle der früheren zweigliedrigen sind hier also dreigliedrige Formeln zu erwarten, in denen jedesmal zwei Eigenwellenlängen bekannt sind.

1. Quecksilber.

Am einfachsten, und zwar in zweierlei Hinsicht, liegen die Verhältnisse beim Quecksiber. Denn hier ist die Zahl p_1 für die Absorption — und also auch für die Dispersion — von **Füchtbauer** und **Joos**[1]) auf Grund von Messungen an verbreiterten Spektrallinien zu etwa $^1/_{40}$ bestimmt; d. h. also jedes 40. Atom beteiligt sich mit einem Elektron in bezug auf die Linie 2536. Kennen wir aber p_1, so können wir C_1 berechnen. Auf diesem Wege ergibt sich das erste Glied der Dispersionsformel in der Gestalt:

$$\frac{0.027299\cdot 10^{27}}{1398{,}8\cdot 10^{27}-\nu^2}\,.$$

Der Zähler ist sehr nahe gleich dem des entsprechenden Gliedes in der zweigliedrigen Helium- und Argonformel. Aber hier einen Zusammenhang anzunehmen, ist wegen des Vorhandenseins einer zweiten starken Absorptionslinie beim Quecksilber noch sehr hypothetisch. Der Beitrag dieses Gliedes zu den $(n-1)$-Werten ist naturgemäß sehr gering; wie Tab. 10 zeigt, etwa 2,5—3 Proz.

Tabelle 10.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^6$ beobachtet	Ber. Beitrag des Gliedes mit $\lambda_1 = 2536$	Verbleibender Rest
4860	949	26,8	922
5132	943	25,8	917
5183	942,5	25,7	917
5461	941	24,9	916
5893	933	24,0	909
6110	924	23,6	900,5
6563	899,5	22,9	876,5
6900	920	22,6	897,5

Das war der eine Punkt, der uns Quecksilber besonders geeignet erscheinen ließ. Der zweite ist der, daß außer den vier Beobachtungen im sichtbaren Gebiet, die bei Cadmium und Zink allein zur Verfügung stehen, noch eine weitere **Cuthbertson**sche[2]) bei 6900 Å.-E. und vier Messungen von

---

[1]) **Chr. Füchtbauer** u. **G. Joos**, a. a. O.

[2]) **C. Cuthbertson** u. **E. P. Metcalfe**, Proc. Roy. Soc. (A) 80. S. 411. 1908; Phil. Trans. (A) 207. S. 135. 1906.

Mac Lennan[1]) zwischen 4860 und 6230 Å.-E. vorliegen, die, wie besonders die Fig. 6 zeigt, sich in die Cuthbertsonschen Zahlen gut einreihen, mit Ausnahme des Wertes bei 6230 Å.-E., der aus dieser Reihe herausfällt, aber in dem Sinne, daß er eine, wie wir gleich zeigen werden, unerklärliche Anomalie der übrigen langwelligen Beobachtungen nur noch stärker hervorhebt.

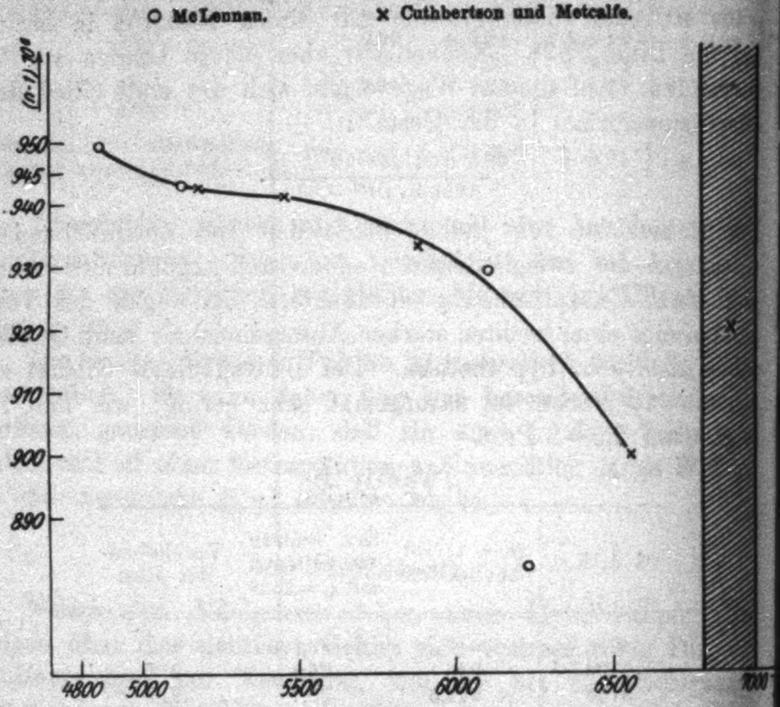


Fig. 6.

Sehen wir von diesem einen Werte ab, so ordnen sich die übrigen acht Messungen leicht in eine Kurve ein.

Die Aufgabe, die uns bleibt, scheint also zunächst wesentlich dieselbe wie früher bei Helium und Argon. Wir haben acht brauchbare Messungen. Von diesen beobachteten Werten ziehen wir den Beitrag des Gliedes mit der Linie 2536 ab und erhalten dann die in der letzten Rubrik der Tab. 10 gegebenen Werte. Mit deren Hilfe soll jetzt, wie bereits früher bei den Edelgasen, eine eingliedrige Formel gesucht werden bzw. eine zweigliedrige, deren eine Eigenwellenlänge gleich dem ersten Glied der Hauptserie der Einfachlinien, das ist gleich 1849 Å.-E. gesetzt wird.

---

[1]) J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. (A) 100. S 191. 1921.

Doch bietet sich da, wie bereits aus dem Gang der Kurve in Fig 6 ersichtlich ist, eine ganz unerwartete Schwierigkeit. *Der starke Abfall der Dispersionskurve von Gelb nach Rot,* den beide Meßreihen übereinstimmend zeigen, *und das Wiederansteigen des Brechungsindex bei 6900 Å.-E. scheinen sehr bestimmt auf ein Absorptionsgebiet bei etwa 6900 bis 7000 Å.-E. hinzuweisen.* An sich wäre das Auftreten einer solchen Eigenschwingung im Quecksilberdampf natürlich möglich, da es auf noch vorhandene Moleküle zurückgeführt werden könnte. Es ergäbe sich hier sogar ein Weg, den Prozentsatz der Moleküle zu berechnen oder, wenn man annimmt, daß nicht jedes auch wirklich absorbiert, doch wenigstens eine untere Grenze für deren Anzahl zu finden. Aber Quecksilberdampf zeigt nach den Beobachtungen von Dobbie und Fox[1]) am roten Ende keine Absorption. Da jedoch aus der Arbeit nicht klar hervorgeht, wieweit die Messung ins Rot reicht, hatte Hr. Dr. Joos die Freundlichkeit, für uns Quecksilberdampf in dem in Frage kommenden Bereich zu untersuchen und fand, daß bis zu 7200 Å.-E. keine Absorptionsbanden auftreten.[2]) Die Annahme einer roten Eigenschwingung muß also aufgegeben werden und damit erweist es sich als überhaupt unmöglich, die Beobachtungen durch die klassische Dispersionsformel wiederzugeben, besonders da auch rein rechnerisch, selbst unter Zulassung eines „virtuellen“ roten Gliedes, der Gang der Kurve durch eine Formel von der Form

$$\frac{C_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{C_2}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{0{,}027 \cdot 10^{27}}{1399 \cdot 10^{27} - \nu^2}$$

nicht dargestellt werden konnte. Zieht man nur die Messungen am kurzwelligen Ende des Spektrums in Betracht, so weisen diese auf eine Eigenschwingung in der Nähe der Ionisierungsspannung hin. ($\lambda_0 = 1170$ Å.-E.; $p =$ etwa $5^1/_2$; oder bei Berücksichtigung der Linie 2536: $\lambda_0 = 1090$ Å.-E., $p = 6$, gegenüber einer Ionisierungsspannung von 1188 Å.-E.) Im ganzen können aber bei Quecksilber bestimmtere Aussagen vorerst nicht gemacht werden. Sein Verhalten spricht immerhin eher im Sinne unserer Ausführungen bei den Edelgasen als gegen diese. Die Frage, ob bei den Messungen sich nicht systematische Fehler eingeschlichen haben, bleibt einstweilen offen. Indes macht die Tatsache, daß beide Beobachter denselben Verlauf der Dispersion finden, diese Annahme unwahrscheinlich.

---

[1]) Dobbie u. Fox, Proc. Roy. Soc. (A) 98. S. 147. 1921.

[2]) Wir sind Hrn. Dr. G. Joos für sein Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß Cuthbertson[1]) zur Darstellung seiner Messungen eine Formel mit einer innerhalb gewisser Grenzen beweglichen Eigenschwingung gibt in der Form:

$$n - 1 = \frac{3{,}91 \cdot 10^{27}}{4360 \cdot 10^{27} - \nu^2} \text{ bis } \frac{4{,}29 \cdot 10^{27}}{4740 \cdot 10^{27} - \nu^2}$$

entsprechend $\lambda_0 = 1440$ bis 1550 Å.-E. Die veränderliche Eigenwellenlänge ist also bei dieser Form kurzwelliger als die beiden starken Absorptionslinien 2536 und 1849 und langwelliger als die 1188 Å.-E. entsprechende Ionisierungsspannung. Im Sinne der klassischen Theorie käme einer solchen Darstellung keine Bedeutung zu, wohl aber nach der Theorie von Wentzel.[2]) In dessen Formeln geht nur die Resonanzlinie ein, aber in einer komplizierteren, bis jetzt noch unbekannten Funktion etwa als:

$$n - 1 = \frac{C}{f(\nu_0, \nu) - \nu^2}\,.$$

Für Gebiete, die weitab von der Resonanzlinie liegen, wie dies bei den Edelgasen der Fall ist, soll dieses $f(\nu_0, \nu)$ einen konstanten Wert annehmen. Hier bei Quecksilber aber, wo die beiden in Betracht kommenden Linien schon näher am sichtbaren Gebiet liegen, sind wir in dem Zwischengebiet, in dem $f(\nu_0, \nu)$ noch als veränderlich anzusehen ist. Die Wentzelsche Formel ist hier vorerst noch nicht streng anwendbar, da sie nur für Systeme mit einem quantentheoretischen Freiheitsgrad abgeleitet ist und in dieser Form zunächst nur an dem völlig entarteten System des Wasserstoffatoms verifiziert werden könnte.

2. Zink und Cadmium.

Noch weniger als bei Quecksilber läßt sich bei Zink und Cadmium feststellen. Hier stehen nur je vier Messungen zwischen 5180 und 6560 Å.-E. zur Verfügung[1]) und eine der zweigliedrigen bei den Edelgasen analoge Formel verlangt schon die Bestimmung von 4 Unbekannten, nämlich: C_1, C_2, C_3 und λ_3.

---

[1]) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 83. S. 151. 1909.

[2]) G. Wentzel, a. a. O.

Bei Cadmium gibt zudem die vierte Zahl trotz größerer Wellenlänge denselben Brechungsindex wie die dritte. Es

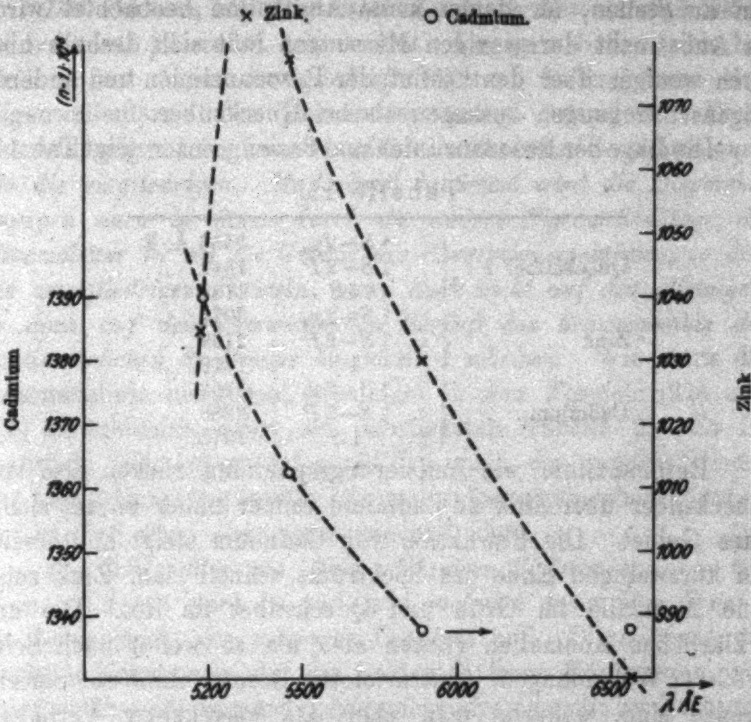


Fig. 7.

sind also nur drei Werte brauchbar und je nach der Auswahl unter den beiden zusammenfallenden liefern sie zwei verschiedene Kurven. Bei Benutzung der drei kurzwelligsten Messungen ergibt sich eine eingliedrige Formel mit $p = 2^1/_2$, $\lambda_0 = 1970$ Å.-E. Die Ionisierungsspannung liegt bei 1379 Å.-E. Außerdem sind Absorptionsbanden beobachtet[2]) zwischen 3100 und 3700 Å.-E.

Bei Zink mußte nach den Werten der Brechungsindizes ein Absorptionsgebiet zwischen 5000 und 5400 Å.-E. angenommen werden. Ein solches wurde aber von **Dobbie** und **Fox**[2]) nicht beobachtet. Es wurden zwar Absorptionsstreifen gefunden, auf

---

1) **C. Cuthbertson** und **E. P. Metcalfe**, a. a. O.
2) **Dobbie** und **Fox**, a. a. O.

OBERLIN COLLEGE

Grund deren **Dobbie** und **Fox** auf das Vorhandensein von Molekülen im Zinkdampf schließen (im Gegensatz zu Quecksilber), aber diese liegen, wie bei Cadmium, zwischen 3200 und 3700 Å.-E. Es stellt sich also dieselbe Schwierigkeit ein wie bei Quecksilber: der Dispersionsverlauf deutet auf Anomalien hin an Stellen, an denen keine Absorption beobachtet wird. In Anbetracht der wenigen Messungen läßt sich deshalb hier noch weniger über den Einfluß der Resonanzlinien und anderer Eigenschwingungen aussagen als bei Quecksilber.

Die Lage der Resonanzlinien und Seriengrenzen zeigt Tab. 11.

Tabelle 11.

Quecksilber .	$1S-2p_2$	2536 Å.-E.
	$1S-2P$	1849 „
	$1S$	1188 „
Zink . . .	$1S-2p_2$	3076 „
	$1S-2P$	2139 „
	$1S$	1319 „
Cadmium . .	$1S-2p_2$	3262 „
	$1S-2P$	2288 „
	$1S$	1378 „

Resonanzlinie wie Ionisierungsspannung rücken also von Quecksilber über Zink zu Cadmium immer näher an das sichtbare Gebiet. Die Refraktion von Cadmium steigt andrerseits am kurzwelligen Ende des Spektrums schnell[1]) an, Zink zeigt eine Anomalie im Grün und Quecksilber im Rot. Die unerklärlichen Anomalien rücken also um so weiter nach Seite größerer Wellenlängen, je ultravioletter Resonanzlinie und Seriengrenze sind, während man eher das umgekehrte Verhalten erwarten sollte, falls man annimmt, die **Wentzel**sche Formel habe bei den drei Dämpfen ihr Zwischengebiet mit stark veränderlichem $f(\nu_0, \nu)$ im sichtbaren Spektrum. Auf eine ähnliche Erscheinung bei den Edelgasen wurde bereits hingewiesen.

Zusammenfassung.

Die Dispersion der Edelgase Helium, Neon und Argon stellt sich durch eingliedrige Formeln dar, in die Eigenwellenlängen eingehen, die ultravioletter sind als die langwellige Grenze des Absorptionsspektrums. Ob diese aber als *Schwerpunkt des kontinuierlichen Spektrums* angesehen werden müssen, läßt sich an

---

[1]) Bei Cadmium ist, wie bereits gesagt, eine Absorptionsbande im Ultraviolett gemessen, der dieser Anstieg zuzuschreiben sein könnte.

Hand der drei Gase noch nicht entscheiden: Beim Helium sind die Messungen noch nicht genau genug, beim Neon ist das untersuchte Gebiet zu klein und beim Argon endlich, wo in beiden Beziehungen die Erfordernisse erfüllt sind, zeigt die Formel einen zwar kleinen aber doch deutlichen Gang gegen die Beobachtung.

Der Versuch, die Dispersion durch die Resonanzlinie allein zu erklären, führte zu keinem Ziel. Dagegen ließen sich bei Helium und Argon zweigliedrige Formeln finden, deren eine Eigenwellenlänge der Resonanzspannung entspricht. Diese Formeln zeigen *keine bessere und keine schlechtere Übereinstimmung als die eingliedrigen. Maßgebend bestimmt wird die Dispersion dagegen auch in ihnen durch die andere Eigenwellenlänge, die ultravioletter ist als die Grenze des Absorptionsspektrums, so daß die zweigliedrigen Formeln, wenn auch nicht auf den alleinigen, so doch auf den überwiegenden Einfluß des Schwerpunkts des kontinuierlichen Spektrums hinzuweisen scheinen.* Wie stark die Resonanzlinie hiergegen, besonders in den Formeln (2b) und (3b) zurückbleibt, zeigt am deutlichsten Tabelle 6. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch die andern Glieder der Absorptionsserie in eine Dispersionsformel eingehen könnten. Ihr Einfluß wäre aber verschwindend klein.

Die Zahl p der pro Atom wirksamen Elektronen nimmt von Neon zu Argon stark zu und weist auch von Argon über Krypton zu Xenon noch eine schwache Zunahme auf. Diese sowie die stärkere Krümmung, die die beiden in ihren Ergebnissen vollkommen übereinstimmenden Argonformeln gegen die Beobachtung zeigen, lassen die *Mitwirkung tieferer Niveaus* wahrscheinlich erscheinen. Die Termwerte solcher tieferen Niveaus sprechen in demselben Sinne.

Die Tatsache, daß die zweigliedrigen Formeln mit Einbeziehung der Wellenlänge der Resonanzlinie die Dispersion nicht besser darstellen können als die eingliedrigen, daß ferner die maßgebende Wellenlänge so weit im Ultraviolett liegt, läßt sich aber auch so deuten, *daß die tatsächliche Dispersion eine Abweichung von der klassischen Formel zeigt,* wie es die Theorie von Wentzel fordert. Nach ihr läßt sich der Brechungsindex folgendermaßen darstellen:

$$n - 1 = \frac{C}{f(\nu_0, \nu) - \nu^2}.$$

Hierbei hat die Funktion f folgende Eigenschaft: liegt ν nahe bei der Resonanzlinie ν_0 so ist $f(\nu_0, \nu) = \nu_0^2$ und man erhält die klassische Formel mit der richtigen Wellenlänge; dieser Fall liegt bei den erwähnten Messungen am Natriumdampf und Quecksilber (2536, Wood) vor. Mißt man dagegen bei $\nu < \nu_0$, was bei den drei Edelgasen zutrifft, so ist $f(\nu_0, \nu) = \nu_0'^2 > \nu_0^2$, *und man hat die klassische Formel, aber mit einer kürzeren Eigenwellenlänge.* Unsere eingliedrigen Dispersionsformeln wären dann dem Einfluß der Resonanzlinie allein zuzuschreiben, aber es stände in ihnen statt ν_0^2 eine Größe $\nu_0'^2 > \nu_0^2$. Da man ν_0' aus ν_0^2 noch nicht berechnen kann, läßt sich dies noch nicht prüfen. Die Abweichungen zwischen klassischer Formel und Messung könnten darauf zurückzuführen sein, daß im untersuchten Gebiet ν noch nicht klein genug ist und daß daher $f(\nu_0, \nu)$ noch nicht seinen Grenzwert $\nu_0'^2$ erreicht hat.

Eine ganzzahlige Beziehung zwischen den Brechungsindizes der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, auf deren Bestehen im sichtbaren Gebiet Cuthbertson hingewiesen hat, *bewährte sich sogar für unendlich lange Wellen*, wo die Verhältnisse besonders einfach liegen. Die Genauigkeit ist hier noch größer (1,6 Proz.) als im Sichtbaren und Ultraviolett (4 Proz.).

Für die Dämpfe von Quecksilber, Cadmium und Zink konnten infolge zu weniger Dispersionsmessungen und des Auftretens unerklärlicher Anomalien[1]) keine bestimmten Formeln gewonnen werden. Doch scheinen sie sich ähnlich zu verhalten, wie die Edelgase. Besonders erstaunlich ist *die scheinbare Anomalie des Quecksilberdampfes* bei 7000 Å.-E., trotzdem der Dampf dort keine Absorption zeigt und eventuell ein ähnliches Vorkommen bei Zink.

Weitere Beobachtungen an den Edelgasen und eine Kontrolle und Erweiterung der Messungen bei Metalldämpfen sowie ein Ausbau der Formel von Wentzel können erst eine definitive Entscheidung erhoffen lassen.

---

[1]) S. aber G. Wentzel a. a. O. S. 310, Anm. 2.

Anhang.

Ausführung der Rechnung auf Seite 86.

$$\begin{array}{lll|l} \text{I.} & n_1 = \dfrac{x}{z-b_1} + \dfrac{y}{c_1} & & \dfrac{n_2}{c_3} - \dfrac{c_2}{n_3} \equiv m\,. \\ \text{II.} & n_2 = \dfrac{x}{z-b_2} + \dfrac{y}{c_2} & & \dfrac{n_3}{c_1} - \dfrac{n_1}{c_3} \equiv n\,. \\ \text{III.} & n_3 = \dfrac{x}{z-b_3} + \dfrac{y}{c_3} & & \dfrac{n_1}{c_2} - \dfrac{n_2}{c_1} \equiv p\,. \end{array}$$

Mult. und Add.: $0 = x\left[\frac{1}{z-b_1}\cdot m + \frac{1}{z-b_2}n + \frac{1}{z-b_1}p\right]$.

Dabei ist gesetzt: b_i für ν_i^2,
c_i „ $(\nu_i^2 - \nu_i^2)$,
n_i „ $(n_i - 1)$,
x „ C_1,
y „ C_2,
z „ ν_1^2.

Die m, n und p sind der Determinante

$$\begin{vmatrix} n_1 & \dfrac{1}{z-b_1} & c_1 \\ n_2 & \dfrac{1}{z-b_2} & c_2 \\ n_3 & \dfrac{1}{z-b_3} & c_3 \end{vmatrix}$$

entnommen.

Weitere Durchführung der Rechnung ergibt:

$$\frac{m}{z-b_1} + \frac{n}{z-b_2} + \frac{p}{z-b_3} = 0\,.$$

$$(m+n+p)z^2 + z[m(b_2+b_3) + n(b_1+b_3) + p(b_1+b_2)]$$
$$+ [m\,b_2\,b_3 + n\,b_1\,b_3 + p\,b_1\,b_2] = 0.$$

$$(m+n+p) \equiv A; \quad [m(b_2+b_3) + n(b_1+b_3) + p(b_1+b_2)] \equiv B;$$
$$[m\,b_2\,b_3 + n\,b_1\,b_3 + p\,b_1\,b_2] \equiv D.$$

$$A z^2 - B z = - D.$$

$$z = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AD}}{2A}.$$

München, Institut für theor. Physik, Dezember 1924.

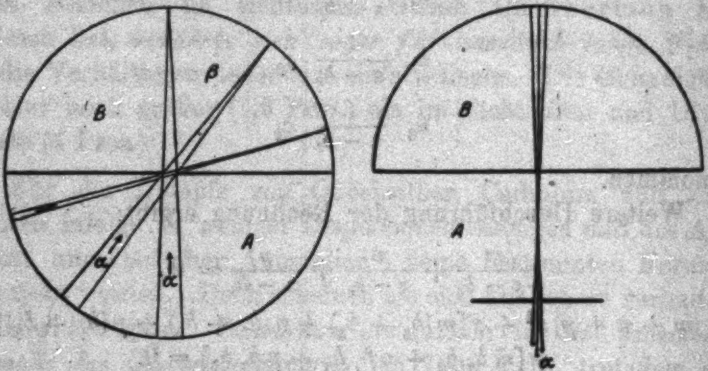
(Eingegangen 4. Dezember 1924.)

7. *Atomstrahlen.*
Zur Nomenklatur;
von Walther Gerlach.

Vor Kurzem sind zwei Abhandlungen unter obenstehendem Titel erschienen: von Herrn C. G. Schmidt[1]) und vom Verfasser.[2])

In letztgenannter Arbeit ist der Begriff „Atomstrahl“ in folgender Weise definiert:

Zwei halbkugelförmige Räume *A* und *B* Fig. 1a seien miteinander durch eine sehr enge scharfkantige Öffnung in der Mitte einer Trennungswand verbunden. Im Raume *A* befinden sich normale Atome oder Moleküle α in kleiner Konzentration. Im Raume *B* seien Moleküle β in so geringer Konzentration,



(a) (b)

Fig. 1.

---

1) Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924.

2) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften (Verlag Springer), Bd. III. 1924.

daß die freie Weglänge der β-Moleküle sehr groß gegenüber den Dimensionen des Raumes B ist. Dann werden nach den Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie Atome α aus A durch die Öffnung in den Raum B eintreten, mit einer Geschwindigkeit, welche nur von der Temperatrr des Raumes A abhängig ist, und werden ohne irgendwelche Störungen im Raume B dessen Wände erreichen, an denen sie nicht reflektiert, sondern niedergeschlagen werden sollen. Die zeitliche Aufeinanderfolge der austretenden Atome soll so klein sein, daß trotz ihrer entsprechend der Maxwellschen Verteilung verschiedenen Geschwindigkeit während des Laufes durch B keine Zusammenstöße zwischen den hintereinanderlaufenden α-Atomen eintreten. Die Niederschlagsdichte wird bei kleiner aber endlicher Öffnung entsprechend dem Cosinus-Gesetz von der Mitte der Halbkugel B nach den Rändern zu abnehmen. Werden statt der *einen* Öffnung mehrere in Abständen hintereinander gesetzt, Fig. 1b, so können nur noch die Atome die Wände B erreichen, welche in dem Offnungswinkel der Blenden in die erste Blende eintreten. *Diese* — mit einer nur durch die geometrischen Dimensionen gegebenen Annäherung — *parallel fliegenden Molekeln bezeichnet man als Atom- oder Molekularstrahl.* Es besteht somit ein prinzipieller Unterschied zwischen dem so definierten Atomstrahl und dem Boltzmannschen „eindimensionalen *Gas*“, indem ersterer wegen des vollständigen Fehlens von Zusammenstößen *keine* Gasqualitäten mehr hat.

Will man eine noch präzisere Unterscheidung vornehmen, so kann man von Atomstrahl oder Molekülstrahl sprechen, je nachdem die fliegenden Partikeln Atome oder Moleküle sind.

Herr C. G. Schmidt bezeichnet als Atomstrahlen von erhitzten Salzen ausgehende elektrisch geladene Teilchen, also *Ionen.* Mit Ionenemission oder Thermoionenemission bezeichnet man derartige Erscheinungen seit Elster und Geitels grundlegenden Versuchen. Auch C. G. Schmidt spricht in der ganzen Abhandlung (ausgenommen die Überschrift) nur von Ionen. In besonderer Anordnung erzeugt und elektrisch beschleunigt sind es die von Gehrcke und Reichenstein untersuchten *Anodenstrahlen.*

Auch die im Kanalstrahlenstrom enthaltenen *ungeladenen*

Atome sollen — wie von W. Wien[1] besonders betont — als *Kanalstrahlen* bezeichnet werden, auch wenn sie im höchsten Vakuum ohne gaskinetische Zusammenstöße fliegen.

Allen diesen materiellen Strahlungen fehlt eines oder beide Charakteristika der Atomstrahlen: Temperaturgeschwindigkeit und elektrische Neutralität.

Da jede wissenschaftliche Namensgebung auf einer Konvention beruht, schlägt der Verf. vor, *Atomstrahlen* nur für das erstgenannte Erscheinungsgebiet zu gebrauchen, die u. a. von C. G. Schmidt beschriebenen Phänomene *Ionenstrahlen* zu benennen.

---

[1] „Kanalstrahlen" im Handbuch der Radiologie. II. Aufl.

(Eingegangen 17. November 1924.)

Prof. Dr. F. Paschen.

FRIEDRICH PASCHEN

ZU SEINEM 60. GEBURTSTAGE

AM 22. JANUAR 1925

DARGEBRACHT

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

1925. № 2/3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Über das Leuchten der Kanalstrahlen bei hohen Drucken und die Frage der Verweilzeit;*

von W. Wien.

(Hierzu Tafel I.)

Es ist eine für die Kenntnis der Vorgänge bei der Aussendung des Lichts bedeutsame Frage, ob sowohl eine Abklingung des Leuchtvorgangs im Sinne der Wellenlehre des Lichts als auch eine statistische Verweilzeit des in einer Quantenbahn befindlichen, die Ausstrahlung bedingenden Elektrons angenommen werden muß, oder ob nur eine der beiden Annahmen zu machen ist.

Herr G. Mie[1]) hat aus Beobachtungen, die ich über die Intensitätsabnahme des ausgesandten Lichts in einem im hohen Vakuum verlaufenden Kanalstrahl gemacht hatte, geschlossen, daß neben einer klassischen Abklingung der Lichtschwingungen noch eine kleine Verweilzeit oder umgekehrt angenommen werden müsse.

Da ich es für zweifelhaft hielt, ob bei den Beobachtungen der Lichtaussendung des Kanalstrahls in der Nähe des Spalts, aus dem er in das hohe Vakuum eintritt, eine ausreichende Genauigkeit erreichbar war, so schien mir das Beschreiten eines andern Weges zur Entscheidung dieser Frage größere Sicherheit zu bieten, nämlich die Beobachtung des von den bewegten Atomen bei verschiedenen Drucken ausgesandten Lichts.

1. Theoretische Grundlagen.

In meiner Untersuchung[2]) über das Leuchten der Kanalstrahlen hatte ich die Vorgänge beim Leuchten durch freie Weglängen dargestellt, die zum Teil durch Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen, zum Teil, wie die Abklingung des Leuchtens und die Verweilzeit, auf innere Vorgänge im leuchtenden Atom zurückzuführen sind.

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.

Es waren L_1 und L_2 die freien Weglängen der neutralen und geladenen Atome, wie sie durch die Beobachtungen der Umladungsvorgänge bekannt sind, l_1 die freie Weglänge der Störung der Lichtemission durch einen Zusammenstoß, l_2 die der Lichterregung. Da diese freien Weglängen durch Zusammenstöße mit ruhenden Molekülen bedingt sind, so müssen sie dem Druck des Gases umgekehrt proportional sein.

Findet andererseits die Abklingung der Intensität der ausgesandten Lichtwelle in der Zeit t nach dem Gesetz $e^{-2\alpha t}$ statt, so wird, wenn v die Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms ist, auf der Strecke x die Abklingung $e^{-\frac{2\alpha x}{v}} = e^{-\frac{x}{\lambda}}$ sein, wenn wir $\frac{2\alpha}{v} = \frac{1}{\lambda}$ setzen. λ können wir dann die freie Weglänge der Abklingung nennen. Ebenso können wir in gleicher Weise die freie Weglänge der Verweilzeit einführen, da diese eine Abnahme der Zahl der leuchtenden Atome nach der Exponentialfunktion bedingt. Unter der Annahme, daß die freie Weglänge der Lichterregung l_2, wie es durch die Erfahrung bestätigt wird, groß gegen L_2 ist, läßt sich der Ausdruck für die Lichtintensität J meiner erwähnten Abhandlung nach einfachen Umformungen so schreiben:

$$J = \frac{N h \nu L_2^2 l_1 l \lambda (l + l_1)}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l + l_1) + l l_1](\lambda - l)} \left\{ \frac{e^{-\frac{x}{\lambda}}}{l(\lambda + l_1)} - \frac{e^{-\frac{x}{l}}}{\lambda(l + l_1)} \right\}.$$

Hierdurch wird die Abnahme der Intensität ausgedrückt, wenn der Kanalstrahl bei $x = 0$ in ein hohes Vakuum eintritt. Ist entweder λ oder l Null, so haben wir die Abklingung nach einer einfachen Exponentialfunktion.

Um ganz allgemein zu bleiben, sind jedoch noch einige Erweiterungen und Ergänzungen einzuführen.

1. Es war in der bisherigen Theorie die freie Weglänge der Störung für die Verweilzeit und Abklingungszeit als gleich angenommen worden. Diese Spezialisierung soll fallen gelassen werden. Es sei l_1 die freie Weglänge der Störung für die Verweilzeit, λ_1 für die Abklingung.

2. Ferner war bisher nicht berücksichtigt, daß bei der Abklingung eine Störung des Leuchtens durch Umladung

erfolgen kann. Dies hat zur Folge, daß die Ausstrahlung im Element dx der im Element $d\xi$ zum Leuchten gelangten Atome (vgl. S. 11 meiner ersten Abhandlung)

$$= A\,dx\,\frac{n_3{}^0\,d\xi}{l}\,e^{-\frac{2a}{v}(\xi + x) - \frac{\xi}{l_1} - \frac{\xi}{L_2}}.$$

ist.

Führt man die Rechnung unter diesen Annahmen durch, so wird

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} J &= \frac{N h \nu L_2{}^2 l_1 l \lambda (\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1)}{(\lambda - l)(L_1 + L_2)[l_2 L_2 (l_1 + l) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1]} \\ &\quad \cdot \left\{\frac{e^{-\frac{x}{\lambda}}}{l(\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda\lambda_1)} - \frac{e^{-\frac{x}{l}}}{\lambda(\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1)}\right\}. \end{aligned}\right.$$

Hier hat J ein Maximum für

$$x = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{l}} \log \frac{\lambda_1 L_2 + l L_2 + l \lambda_1}{\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda \lambda_1}.$$

Setzen wir $l = 0$, so ist

$$(2)\qquad J = \frac{N h \nu L_2{}^2 \lambda_1 e^{-\frac{x}{\lambda}}}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2(\lambda + \lambda_1) + \lambda\lambda_1]},$$

dagegen für $\lambda = 0$

$$(3)\qquad J = \frac{N h \nu L_2{}^2 l_1 e^{-\frac{x}{l}}}{(L_1 + L_2)[l_2 L_2 (l_1 + l_1) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1]}.$$

Wie S. 15 meiner ersten Abhandlung hervorgehoben wurde, besteht eine Unsymmetrie zwischen der Annahme der Verweilzeit und der der Abklingung. Diese Unsymmetrie fällt jetzt fort, wenn wir l_2 groß gegen L_2 annehmen können. Dann ist für $\lambda = 0$

$$(4)\qquad J = \frac{N h \nu L_2{}^2 l_1 e^{-\frac{x}{l}}}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l + l_1) + l l_1]}.$$

Gleichung (4) wird mit (2) identisch, wenn anstatt l und l_1 eingeführt werden λ und λ_1.

Den stationären Zustand erhalten wir, wenn wir in (1) setzen $x = 0$. Wir erhalten dann

$$(5)\quad J = \frac{N h \nu L_2^2 l_1 \lambda_1}{(L_1 + L_2)[l_2 L_2 (l_1 + l) + l_2 l l_1 + L_2 l l_1](\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda \lambda_1)},$$

oder wenn wir, was durch die Erfahrung bestätigt wird, l_2 sehr groß annehmen,

$$(6)\quad J = \frac{N h \nu L_2^2 l_1 \lambda_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l_1 + l) + l l_1][L_2 (\lambda_1 + \lambda) + \lambda \lambda_1]}.$$

Wir erhalten dann

$$J = \frac{N h \nu L_2^2 \lambda_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (\lambda_1 + \lambda) + \lambda \lambda_1]} \quad \text{für } l = 0,$$

$$= \frac{N h \nu L_2^2 l_1}{(L_1 + L_2) l_2 [L_2 (l_1 + l) + l l_1]} \quad \text{für } \lambda = 0.$$

Es besteht also keine Möglichkeit, zwischen der Annahme der Verweilzeit und der der Abklingung zu entscheiden, da l_2 groß ist gegen L_2.

Wie setzen nun

$$L_1 = \frac{L_1^0}{p}, \quad L_2 = \frac{L_2^0}{p}, \quad l_1 = \frac{l_1^0}{p}, \quad \lambda_1 = \frac{\lambda_1^0}{p}, \quad l_2 = \frac{l_2^0}{p},$$

dann sind L_1^0, L_2^0, l_1^0, λ^0_1, l_2^0 ebenso wie l und λ vom Druck p unabhängig und wir erhalten aus (6)

$$(7)\quad J = \frac{N h \nu L_2^{0\,2} l_1^0 \lambda_1^0}{(L_1^0 + L_2^0) l_2^0 \left(\frac{L_2^0 l_1^0}{p} + l(L_2^0 + l_1^0)\right)[L_2^0 \lambda_1^0 + \lambda (L_2^0 + \lambda_1^0) p]},$$

oder

$$J = \frac{\text{Const.}}{\left(\frac{a}{p} + b\,l\right)(c + \lambda p)},$$

wenn

$$a = \frac{l_1^0}{\left(1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0}\right)}, \qquad b = \frac{l\left(1 + \frac{l_1^0}{L_2^0}\right)}{\left(1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0}\right)}, \qquad c = \frac{\lambda_1^0}{1 + \frac{\lambda_1^0}{L_2^0}}$$

gesetzt werden.

Beobachtet man nun die Intensität des von bewegten Atomen ausgesandten Lichts bei verschiedenen Drucken, so läßt sich J als Funktion von p darstellen und hiermit der theoretische Wert für gegebene l_1^0, λ_1^0, L_2^0 vergleichen. Die freien Weglängen L_1^0 und l_2^0 kommen hierbei nicht vor. L_2^0 ist aus den Umladungsversuchen bekannt und kann für die vorliegenden Beobachtungen gleich 300 gesetzt werden, bezogen auf $^1/_{1000}$ mm Druck. Ebenso ist λ bekannt aus den Abklingungsversuchen. Für eine mittlere Geschwindigkeit von $7{,}7 \cdot 10^7$ cm/sec ergibt sich $\lambda = \frac{v}{2\alpha} = 1{,}4$.

Der Gang der Funktion J in Abhängigkeit von p hängt also von l_1^0, λ_1^0 und l ab. In Fig. 1 ist der Verlauf für verschiedene Werte gezeichnet. Je kleiner λ_1^0 und l_1^0 sind und je größer l ist, um so früher erreicht J sein Maximum und um so steiler ist der darauf folgende Abfall.

$\lambda = 1{,}4$ $L_2 = 300$

	λ_1^0	l_1^0	l		λ_1^0	l_1^0	l
1	15,8	15,8	0,14	5	161	23,2	0,0286
2	600	45	0,365	6	600	450	0,0783
3	820	187	0,32	7	15,8	158	0,0207
4	600	45	0,078	8	∞	∞	0,02

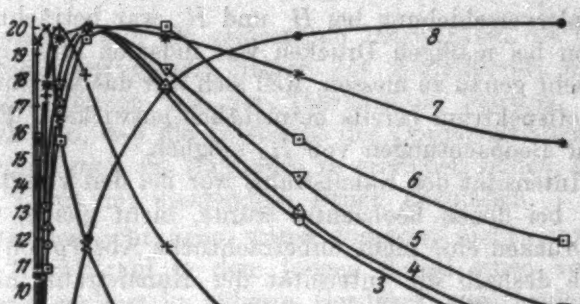


Fig. 1.

Wird l_1^0 und λ_1^0 unendlich groß angenommen, dann liegt bei einem Wert von $l = 0{,}02$ das Maximum erst bei $p = 2122$, d. h. bei 2,122 mm Hg. Hier wird die Störung des Leuchtens durch die Umladungsvorgänge bedingt und L_2^0 übernimmt hier die Rolle der freien Weglänge der Störung.

2. Experimentelle Anordnung.

I. Vorversuche.

Um die Kanalstrahlen in möglichst hohem Druck zu beobachten, wurde eine Kathode mit einem langen Kanal von geringem Durchmesser benutzt. Dicht an der Seite der Entladung war ein Seitenkanal eingebohrt, an welchen die neue Gaedesche Stahldiffusionspumpe angesetzt war. Strömte dann in den Beobachtungsraum Gas ein, so konnte hier ein hoher Druck aufrecht erhalten werden, der bis zu mehreren Millimetern ging.

Zunächst wurde mit den Wasserstofflinien H_β und H_γ Beobachtungen angestellt. Ein großer Spektrograph von 50 cm Brennweite und 1:5 Öffnungsverhältnis mit Zeissschen Triplettlinsen und drei großen Steinheilschen Flintprismen wurde unter 45° gegen den Kanalstrahl gerichtet. Die Dopplerverschiebung bei H_γ und H_β war beträchtlich.

Schon bei mäßigen Drucken war indessen ihre Intensität bei H_γ nicht genau zu messen, weil sich hier das kontinuierliche Wasserstoffspektrum bereits beträchtlich entwickelt. Es waren daher nur Beobachtungen von H_β möglich.

Die Intensität des Kanalstrahls war bei den verschiedenen Drucken, bei denen beobachtet wurde, nicht gleich, weil bei höhern Drucken eine nicht unbeträchtliche Absorption eintrat. Es wurde deshalb die Intensität des Kanalstrahls mit einer alten Antimon-Wismutthermosäule gemessen. Diese Thermosäulen haben zwar den Nachteil erheblicher Trägheit, der hier jedoch nicht in Betracht kommt, andererseits aber den Vorteil, daß sie lange den Kanalstrahlen ausgesetzt werden können ohne sich zu ändern. Ferner ist eine solche Thermosäule in ihrer Empfindlichkeit vom Luftdruck unabhängig.

Mit dieser Thermosäule wurde die Intensität der beobachteten Kanalstrahlen in der Weise gemessen, daß die Säule durch Einwirkung einer stromdurchflossenen Spule auf einen mit ihr verbundenen Eisenstab an die Stelle geschoben wurde, wo der Kanalstrahl zur Beobachtung gelangte. Da die Belichtungszeit der Aufnahme im Spektrographen eine Stunde betrug, so mußten Strom und Spannung während dieser Zeit konstant gehalten werden. Doch waren Schwankungen im Betrage von 10 Proz. bei dem Betrieb mit einer 60 plattigen Influenzmaschine nicht zu vermeiden.

Es wurden nun, während Druck, Spannung und Strom im Entladungsraum so konstant wie möglich gehalten wurden, Aufnahmen der Linie H_β bei drei oder vier verschiedenen Drucken gemacht. Auf dieselbe Platte wurde dann bei gleicher Belichtungsdauer eine Vergleichsaufnahme gemacht, indem auf den Spalt des Spektrographen das Bild eines breiten Spalts geworfen wurde, vor dem sich ein keilförmiger, mit einer absorbierenden Flüssigkeit gefüllter Trog befand. Es entstand dann ein Spektrum, das ohne Trog in der Querrichtung gleiche Intensität haben mußte, während durch den Trog die Intensität nach der Exponentialfunktion abgeschwächt wurde und bekannt war, sobald Keilwinkel des Troges und Absorptionsindex der Flüssigkeit gemessen wurde. Mit Hilfe dieses Vergleichsspektrums konnten die verschiedenen Schwärzungen der Dopplerverschiebungen auf Intensitäten umgerechnet werden.

Es wurden nun die gemessenen Intensitäten der Dopplerverschiebung auf gleiche Stärke des Kanalstrahls mit Hilfe der Beobachtungen mit der Thermosäule bezogen. Hierbei ergab sich nun, daß die Intensität des Dopplerstreifens bereits bei 0,3 mm Druck ein Maximum zu erreichen schien, um dann ziemlich rasch mit steigendem Druck abzufallen.

Diese Beobachtungen waren indessen nicht einwandfrei. Da der Kanalstrahl in dem langen Kanal einen verhältnismäßig großen Weg in höherm Gasdruck zurückzulegen hat, so unterliegt er schon einer merklichen Absorption, welche mehr die langsamen wie die schnellen Atome trifft. Die ersteren sind es nun, welche die Lichtaussendung vorzugsweise bedingen, während die letzteren den Hauptteil der Energie ausmachen, die an der Thermosäule gemessen wird. Wenn also bei verschiedenen Drucken die Absorption verschieden groß ist, so gibt die Messung der Thermosäule die hierdurch bedingte Schwächung der Lichtintensität nicht in richtigem Verhältnis wieder. Es war deshalb eine vollkommen andere Versuchsanordnung erforderlich.

II. Endgültige Versuchsanordnung.

Bei der neuen Versuchsanordnung mußte vor allem die Absorption der Kanalstrahlen so klein als möglich gemacht werden. Es wurde deshalb die von mir bei den Abklingungsversuchen des Leuchtens gewählte Anordnung benutzt, bei der der Kanalstrahl plötzlich von einem Druck zum andern gelangt. Während indessen bei den Abklingungsversuchen der Kanalstrahl in ein hohes Vakuum plötzlich eintritt, gelangt er hier in einen hohen Druck. Da hier der Weg, den der Kanalstrahl zurücklegt, um von dem einen Druck zum andern zu gelangen, sehr klein ist, so gelingt es auch, die Absorption sehr stark herabzudrücken.

Es muß hierbei nur vermieden werden, daß der Kanalstrahl nach Zurücklegung des kurzen Weges noch nicht sein Gleichgewicht erreicht hat das in den theoretischen Annahmen vorausgesetzt wird. Die Beobachtung geschah deshalb in einer Entfernung von etwa 5 mm von dem engen Kanal. Aus meiner Theorie (a. a. O., S. 24) geht hervor, daß sich das Gleichgewicht für den Leuchtzustand beim Übergang zu höherm Druck so herstellt, daß nach der Strecke x cm der Bruchteil

$$1 - e^{-\left(\frac{1}{\lambda}+\frac{1}{l_1}+\frac{1}{L_2}\right)x}$$

der sich schließlich herstellenden Intensität vorhanden ist.

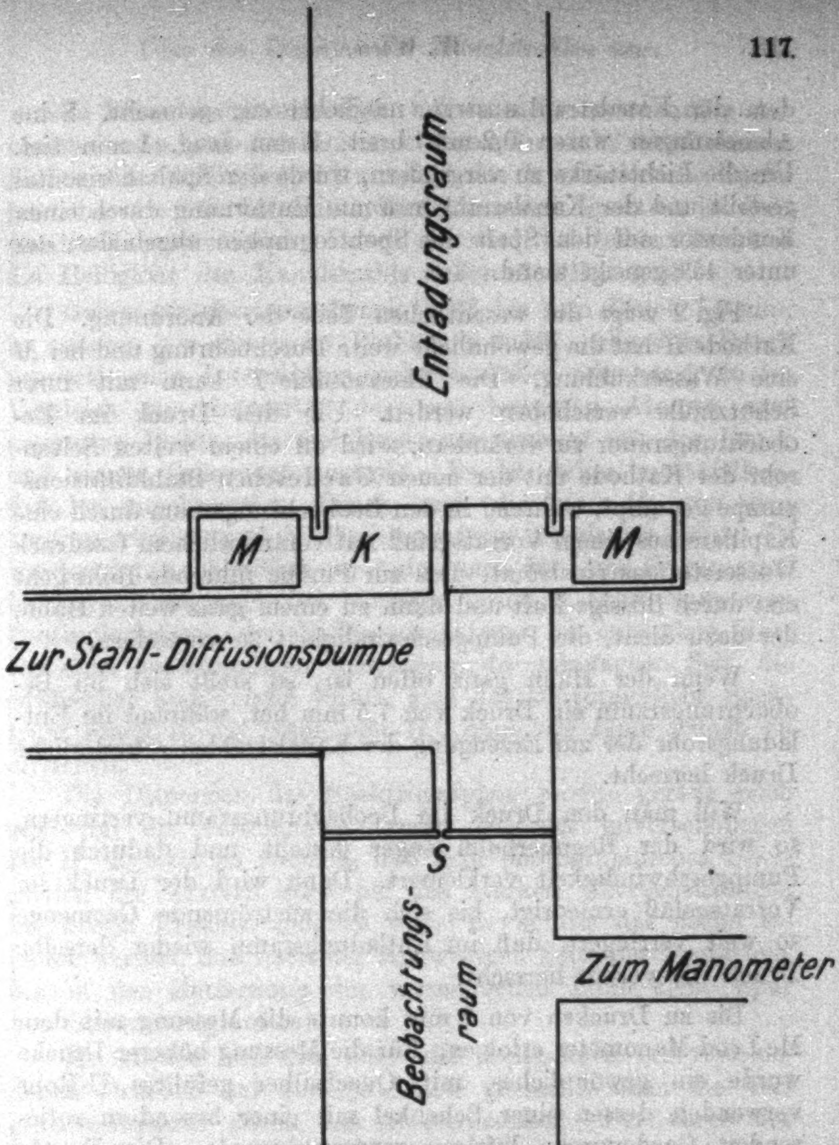
Setzen wir $\lambda = 1{,}4$ cm, $l_1^0 = 60$ cm (nach der später gefundenen Zahl), $L_2^0 = 300$ cm, so ist für einen Druck von 0,1 mm $l_1 = 0{,}6$, $L_2 = 3{,}0$, also

$$\frac{1}{\lambda}+\frac{1}{l_1}+\frac{1}{L_2} = 2{,}71\,.$$

Auf einer Strecke von 0,5 cm ist daher die Lichtintensität bis auf 75 Proz. des Endwertes angestiegen, wenn die Anfangsintensität bei niedrigem Druck, wie er im Entladungsraum herrscht, Null wäre. Da aber hier die Intensität schon einen sehr erheblichen Betrag hat, so kann angenommen werden, daß nach Zurücklegung der Strecke von 5 mm der Kanalstrahl in bezug auf Lichtemission vom stationären Zustande nicht mehr merklich abweicht.

Die Messungen mit der Thermosäule zeigten nun, daß die Absorption auf der Strecke von 5 mm auch bei den höchsten zur Beobachtung gelangten Drucken (7,5 mm Hg) nur etwa 5 Proz. ausmachte, also innerhalb der Beobachtungsfehler fiel.

Da es zur Prüfung der Theorie wünschenswert war, zu möglichst hohen Drucken zu gehen, so wurde bei Spalt S, aus


Entladungsraum
M
K
M
Zur Stahl-Diffusionspumpe
S
Beobachtungs-raum
Zum Manometer
T

Natürliche Größe. Fig. 2.

dem der Kanalstrahl austrat, möglichst eng gemacht. Seine Abmessungen waren 0,2 mm breit, 3 mm lang, 1 mm tief. Um die Lichtstärke zu vergrößern, wurde der Spalt horizontal gestellt und der Kanalstrahl in 5 mm Entfernung durch einen Kondensor auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, der unter 45° geneigt stand.

Fig. 2 zeigt die wesentlichen Teile der Anordnung. Die Kathode *K* hat die gewöhnliche weite Durchbohrung und bei *M* eine Wasserkühlung. Die Thermosäule *T* kann mit ihrer Schutzhülle verschoben werden. Um den Druck im Beobachtungsraum zu verändern, wird an einem weiten Seitenrohr der Kathode mit der neuen Gaedeschen Stahldiffusionspumpe gepumpt, während in den Beobachtungsraum durch eine Kapillare aus einem Vorratsgefäß mit veränderlichem Gasdruck Wasserstoffgas einströmt. Das zur Pumpe führende Rohr geht erst durch flüssige Luft und dann zu einem ganz weiten Hahn, der dazu dient, die Pumpgeschwindigkeit zu verändern.

Wenn der Hahn ganz offen ist, so stellt sich im Beobachtungsraum ein Druck von 7,5 mm her, während im Entladungsrohr der zur Erzeugung der Kanalstrahlen erforderliche Druck herrscht.

Will man den Druck im Beobachtungsraum verringern, so wird der Regulierhahn enger gestellt und dadurch die Pumpgeschwindigkeit verkleinert. Dann wird der Druck im Vorratsgefäß erniedrigt, bis sich die zuströmende Gasmenge so weit verringert, daß im Entladungsraum wieder derselbe Druck wie vorher herrscht.

Bis zu Drucken von 2 mm konnte die Messung mit dem Mc Leod-Manometer erfolgen. Für die Messung höherer Drucke wurde ein gewöhnliches, mit Quecksilber gefülltes U-Rohr verwendet, dessen einer Schenkel mit einer besondern rotierenden Gaedepumpe luftleer gepumpt wurde. Die Druckänderung wurde einem neben das Manometer gestellten Maßstab mit einem Kathetometer abgelesen. Das zum Manometer führende Rohr geht ebenfalls durch flüssige Luft. Bei dem höchsten benutzten Druck von 7,5 mm des Wasserstoffgases ist der Kanalstrahl nur auf einer Strecke von 1 cm zusammengehalten und wird dann stark diffus.

Fig. 3 (Taf. I) zeigt den Kanalstrahl bei 7,5 mm Druck.

Je höher der Druck wird, um so mehr treten außer der verschobenen Linie des Linienspektrums die nicht verschobenen Linien, das Viellinienspektrum und das kontinuierliche Spektrum hervor. Die Intensität der letzten drei Spektren ist dem Gasdruck proportional. Durch sie wird bei hohen Drucken die Helligkeit des Kanalstrahls außerordentlich groß.

Gehen wir also vom Druck 0,033 bis zum Druck 7,5 mm, so steigern wir diesen im Verhältnis 1:227. Die dem Druck proportionalen Intensitäten nehmen daher sehr stark zu im Vergleich zur Intensität des von bewegten Atomen ausgesandten Lichts, die viel langsamer ansteigt wie der Druck und einem Grenzwert zustrebt. Es ist daher verständlich, daß bei zunehmendem Druck auch die Linie H_β von dem kontinuierlichen und Viellinienspektrum überlagert wird. Es wurden daher schließlich nur Aufnahmen der Linie H_α gemacht, in deren Nähe auch bei höchsten Drucken keine Spur vom kontinuierlichen oder Viellinienspektrum zu entdecken war. Bei einer zehnstündigen Belichtung, der zehnfachen Zeit, die gewöhnlich angewendet wurde, ging das kontinuierliche Spektrum schon in die Nähe von H_α, ohne die Linie jedoch zu erreichen.

Die Dispersion des Spektrographen reichte gerade noch aus, um die verschobene Linien von der unverschobenen bei H_α so weit zu trennen, daß kein photographisches Übergreifen der letztern auch bei den starken Überbelichtungen bei hohen Drucken möglich war. Es konnte das daran erkannt werden, daß nach der langwelligen Seite des Spektrums hin in der Entfernung der verschobenen Linie keine Spur von Schwärzung auftrat.

Es wurden nun drei oder vier Aufnahmen bei verschiedenen Drucken auf dieselbe Platte gemacht, dann die Vergleichsaufnahme durch den Absorptionskeil. Der durch das König-Martenssche Spektralphotometer bestimmte Absorptionsindex der absorbierenden Flüssigkeit, die durch verschiedene Anilinfarben möglichst farblos hergestellt wurde, betrug $k = 56{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$, die Tangente des Keilwinkels 0,0645.

Berücksichtigt muß noch werden das Verhältnis der Größe des am Absorptionstrog befindlichen Spalts zu seinem Bild auf der Platte. Dieses Verhältnis wurde durch eine Aufnahme bestimmt, bei der auf diesen Spalt ein Streifen von bekannter Breite geklebt war. Die Ausmessung des Streifenbildes auf der Platte ergab dann das gesuchte Verhältnis. Verkleinerung des Bildes wirkt in derselben Weise wie Vergrößerung der Absorption der Flüssigkeit. War die Verkleinerung z. B. 8,18:10,1, so war der Intensitätsabfall auf der Strecke x mm im Vergleichsspektrum nach der Funktion $e^{-5,65 \cdot 0,0645 \cdot 1,236\, x} = e^{-0,45\, x}$ zu berechnen. Auf diese Weise wurde für jede Platte eine Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit der mit dem Mikrophotometer gemessenen Schwärzung von der berechneten Intensität angab.

Für die Aufnahmen wurden rotempfindliche Platten von Wratten und Wrainwright verwendet.

Es sind acht Platten hergestellt worden. Alle gaben das übereinstimmende Ergebnis, daß die Intensität der verschobenen Linie von H_α einem Grenzwert zustrebt, aber nicht wieder heruntersinkt. Bei jeder Platte war durch die Thermosäule die Konstanz der Intensität der Kanalstrahlen festgestellt.

Um die verschiedenen Platten miteinander vergleichen zu können, wurde der mittlere Maximalwert der Intensität, der den Grenzwert darstellt, willkürlich = 20 gesetzt. Die so gewonnenen Beobachtungen sind in Tab. I zusammengestellt.

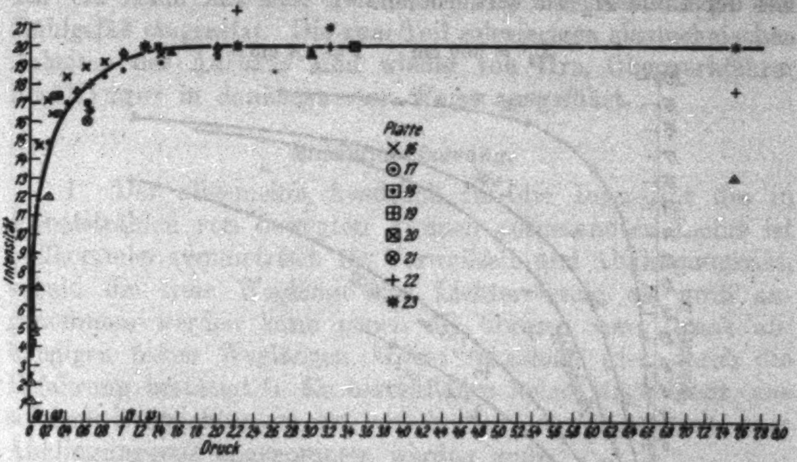
Tabelle I.

Druck mm	Intensität	
	Platte 16	Platte 17
0,038	8,9	5,1
0,24	16,4	17,4
1,4	20,0	20,0
	Platte 18	Platte 19
0,033	5,2	4,2
0,30	16,4	17,4
1,37	20,4	20,0
	Platte 20	Platte 21
0,61	17	16
1,23	20	20
3,45	20	20
	Platte 22	Platte 23
7,5	17,4	20,0
3,2	20,0	21,0
0,64	18,0	16,6
2,2	22,2	20

Strom 2,5 M.-A., Spannung 25000 Volt.

Diese Werte sind in Fig. 4 eingetragen.

Vergleichen wir die sich so ergebende Kurve mit den theoretischen, in Fig. 1 dargestellten, so sehen wir, daß die Kurven 1—7 gänzlich von der beobachteten abweichen. Nur Kurve 8 könnte in Frage kommen. Diese zeigt aber, weil l endlich angenommen ist, einen Abfall (Punkte △ in Fig. 4), der den Beobachtungen nicht entspricht. Auch können die Werte $\lambda_1{}^0 = l_1{}^0 = \infty$ nicht mit meinen frühern Beobachtungen über Anklingen des Leuchtens und Abklingen bei endlichem Druck vereinigt werden.[1]



$l = 0$ $\qquad$ $l = 0$

$\lambda_1{}^0 = 60,\ L_2 = 300$ $\qquad$ $\lambda_1{}^0 = 150,\ L_2 = 300$

$$\times = \frac{20}{1 + \dfrac{50}{1{,}4\,p}} \qquad \bullet = \frac{20}{1 + \dfrac{100}{1{,}4\,p}} \qquad \triangle\ \ \lambda_1{}^0 = l_1{}^0 = \infty,\ L_2 = 300,\ l = 0{,}02$$

Fig. 4.

Die Beobachtungen werden am besten dargestellt bei größerem Maßstab, Fig. 5, für $L_2{}^0 = 300$, $\lambda = 1{,}4$ durch $l = 0$ und $\lambda_1{}^0 = 60$, während bei $\lambda_1{}^0 = 15$ eine erhebliche Abweichung des Verlaufs von den Beobachtungen deutlich ist.

Der Wert $\lambda_1{}^0 = 60$ stimmt sehr gut mit dem aus den frühern Beobachtungen Vegards abgeleiteten überein.[2] Es ist schon dort darauf hingewiesen, daß aus den An- und Abklingungsversucehn sich erheblich kleinere Werte für λ_1^0 ergeben. Allerdings sind die meisten Versuche in Stickstoff und nur zwei Abklingungsversuche in Wasserstoff gemacht, so daß das Vergleichsmaterial unzureichend ist. Die Abklingungsversuche in höherm Wasserstoffdruck sind daher bei der Linie H_α zu wiederholen.

---

[1] W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 16ff. 1923.

[2] Vgl. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 30. 1923.

$L_2^0 = 300$ cm $\lambda = 1{,}4$ cm

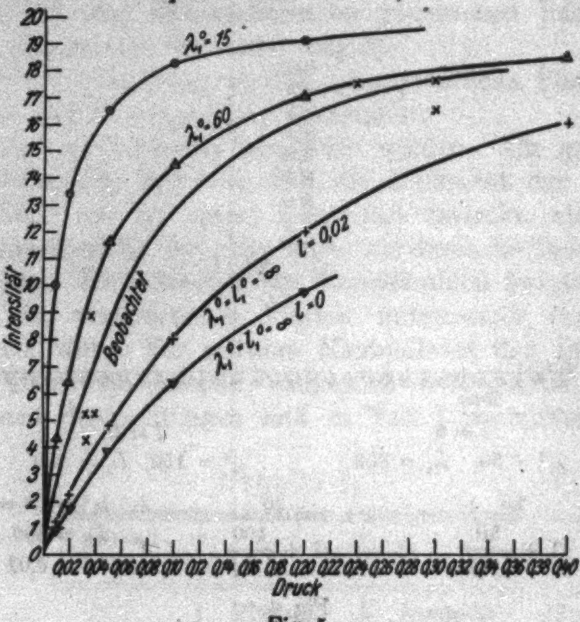


Fig 5.

Der Vergleich zeigt jedenfalls, daß die Beobachtungen keinen Anlaß geben, gleichzeitig eine endliche Abklingungs- und Verweilzeit anzunehmen. Sind beide endlich, so muß die Intensitätskurve zu einem Maximum ansteigen und wieder absinken, während die Beobachtungen zeigen, daß bis zu verhältnismäßig hohen Drucken kein Abfallen der Intensität eintritt.

Setzt man $l = 0$, so muß λ_1^0 endlich sein, weil $\lambda_1^0 = \infty$ eine von den Beobachtungen abweichende Kurve geben würde (Kurve ▽, Fig. 5). Setzt man $l = 0$, so fällt l_1^0 aus dem Ausdruck für die Intensität heraus. Dieser vereinfacht sich dann beträchtlich.

Wegen der Symmetrie von l und λ kann natürlich ebensogut $\lambda = 0$ angenommen werden. Dann fällt λ_1^0 aus dem Ausdruck für J heraus.

Bei den mitgeteilten Versuchen mußten für die volle Wirkung der Stahldiffusionspumpe weite Rohre (2,5 cm) verwendet werden. Zur Regulierung der Pumpgeschwindigkeit war ein Hahn mit sehr weiter Bohrung zwischen Pumpe und Kühlgefäß eingesetzt. Die zum Teil schwierigen glastechnischen Arbeiten des Aufbaus sind wieder von Hrn. Oberwerkführer Knöllinger in dankenswerter Weise ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Der allgemeine Ausdruck für die Intensität des in Kanalstrahlen von bewegten Atomen ausgesandten Lichts ist vollkommen symmetrisch für Verweilzeit und Abklingungszeit, sobald die freie Weglänge der Lichterregung als groß angenommen werden kann gegen die übrigen vom Druck abhängigen freien Weglängen. Diese Annahme wird durch die Erfahrung bestätigt.[1]) Es besteht also keine Möglichkeit, aus solchen Beobachtungen zu entscheiden, ob Verweilzeit oder Abklingungszeit angenommen werden muß.

2. Die Beobachtungen zeigen, daß kein Anlaß vorliegt, die gleichzeitige Annahme von Verweilzeit und Abklingungszeit zu machen. Jedenfalls ist eine von ihnen klein, kleiner als ein Prozent der andern. Abklingungszeit und Verweilzeit sind daher nur als verschiedene Darstellungen desselben Vorgangs zu betrachten.

München, Physik. Inst. der Universität,
August 1924.

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 39. S. 544. 1912.

(Eingegangen 2. September 1924.)

2. *Absorption in angeregtem Neon;*
von K. W. Meißner.

(Hierzu Tafel II.)

Bei der Absorption des Lichts in Gasen oder Metalldämpfen können wir zwei Arten von Absorptionslinien unterscheiden, solche, die ohne äußere Einflüsse auf das Gas auftreten („primäre Absorption") und solche, die sich erst durch Anregung des absorbierenden Gases zeigen („sekundäre Absorption"). Die Hauptserien der Alkalien sind bekannte Beispiele der ersten, die Heliumlinien 10830 und 20852 Å.-E. Vertreter der zweiten Art.[1])

Die Linien primärer Absorption sind durchweg solche, die durch Kombination eines Serientermes mit dem größten Term des Spektrums hervorgehen; bei ihnen erfolgt die Absorption vom Normalzustande des Atoms aus. Sie müssen nicht unbedingt *einer* Serie angehören, wie es bei den Hauptserienlinien der Alkalien der Fall ist, sondern können auch verschiedenen Serien zugeordnet sein, wie wir es aus dem Quecksilberspektrum kennen, wo die Linien $1S - 2P$ ($\lambda = 1849$ Å.-E.) und $1S - 2p_2$ ($\lambda = 2536$) bekannte primäre Absorptionslinien sind.

Absorptionsexperimente mit unerregten Gasen werden uns also in erster Linie über den Normalzustand der Atome unterrichten. Solche Untersuchungen sind schon in großer Zahl angestellt worden und haben z. B. bei Spektren unbekannten Baus wenigstens eine erste Orientierung ermöglicht.[2])

Über die Absorption in angeregten Gasen sind ebenfalls schon umfangreiche Untersuchungen angestellt: z. B. an Quecksilberdampf von **Küch** und **Retschinsky**[3]), an Wasserstoff von

---

[1]) **F. Paschen**, Ann. d. Phys. **45**. S. 625. 1914.

[2]) **W. Grotrian**, Zeitschr. f. Phys. **18**. S. 169. 1923.

[3]) **R. Küch** u. **T. Retschinsky**, Ann. d. Phys. **22**. S. 582. 1907.

A. Pflüger[1]) und **R. Ladenburg**[2]), und an Helium von **F. Paschen** (a. a. O.).

Die Versuchsanordnungen sind in allen Fällen wesentlich die gleichen: das Licht der Emissionsröhre durchsetzt die Absorptionsröhre und wird durch einen Spektralapparat zerlegt, so daß die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien bei angeregter und unangeregter Absorptionsröhre gemessen werden können. Emissions- und Absorptionsrohr sind mit dem gleichen Gas gefüllt, der Druck kann in beiden verschieden sein. Beim Betrieb mit Gleichstrom können die Röhren mit getrennten Elektrizitätsquellen verbunden sein, verwendet man transformierten Wechselstrom oder Schwingungen, so ist auf synchrone Erregung von Emissions- und Absorptionsrohr zu achten (Hintereinanderschalten beider Röhren).

Die elektrischen Anregungsbedingungen sind bei Wasserstoff und bei Helium wesentlich verschieden. Während man bei Wasserstoff sehr große Stromdichten und lange Absorptionsröhren nötig hat, genügt bei Helium schon eine Stromdichte von etwa 1 Milliampere pro cm^2, um bei einer Schichtdicke von 5 mm deutliche Absorption der Linie 10830 zu beobachten.

Diesen Unterschied kann man etwa so verstehen: Um Absorption beobachten zu können, ist notwendig, daß genügend viele Atome in *dem* Zustande sich befinden, von dem aus die Absorption erfolgen kann, denn nur dann ist die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines Quants aus dem eingestrahlten Licht genügend groß. Die Zahl aufnahmefähiger Atome wird einmal von der pro Zeiteinheit durch die elektrische Anregung erfolgten Neubildungen und andererseits von der Lebensdauer des betreffenden angeregten Zustandes abhängen. Bei kleiner Lebensdauer brauchen wir eine große Zahl von Neubildungen, bei großer Lebensdauer oder gar Metastabilität genügt schon schwächere Anregung um Absorption zu beobachten. Im Falle von Wasserstoff haben wir mit Verweilzeiten von der Größenordnung 10^{-8} sec zu rechnen, werden also große Stromdichte und Schichtdicke brauchen, bei Helium 20830 Å.-E., dagegen

---

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. **24.** S. 515. 1907.

2) R. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. **10.** S. 550. 1908 u. **12.** S. 54. 1910.

bedingt nach J. Franck und F. Reich[1]) die Metastabilität der $2s$-Bahn eine Anreicherung von Atomen dieses Zustandes und macht dadurch das angeregte Helium für die Linie 10830 stark absorptions- und resonanzfähig. Diese Erklärung legt den Gedanken nahe, ob nicht durch Absorptionsversuche mit angeregten Gasen ein Schluß auf die Lebensdauer der angeregten Zustände möglich ist. Voraussetzung für solche Versuche ist *schwache* elektrische Anregung.

Bei gelegentlichen Versuchen mit Neonröhren von Götze in Leipzig, wurde durch interferometrische Beobachtung eine außerordentliche starke Absorption der Linie 6402 ($2s_5 - 2p_9$) festgestellt und es schien von Interesse zu sein, die verschiedenen Linien des Neonspektrums auf ihre Absorptionsfähigkeit näher zu untersuchen. Die ersten Resultate dieser Studien sind im folgenden niedergelegt.

Nach unseren Kenntnissen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon haben wir die eigentlichen (primären) Absorptionslinien seines Spektrums erst im äußersten Ultraviolett zu erwarten. Die zuverlässigsten Messungen dieser Spannungen stammen von G. Hertz[2]); er findet als Ionisierungsspannung 21,5 Volt, als Anregungsspannung 16,65 und 18,45 Volt. Diese Werte entsprechen einem Grundbahnterm $1S = 174000\,\mathrm{cm}^{-1}$ und zwei Resonanzlinien $\nu_1 = 134900\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 149500\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die diesen Linien entsprechenden Terme $t_1 = 39100^{-1}\,\mathrm{cm}$ und $t_2 = 24500\,\mathrm{cm}^{-1}$ kommen den bekannten Termen $2s_i$ (38822 bis 39887) und $2p_i$ (21688 bis 25672) nahe, so daß man diese als die nächst höheren Niveaus ansprechen muß, wie es auch von Hertz geschieht.

Im sichtbaren Gebiet werden wir also nach diesem Befund erst Absorption beobachten, wenn wir Neon mit 16,65 Volt-Elektronen anregen. Da es nicht leicht sein dürfte, auf dem von Hertz eingeschlagenen Wege eine genügend dicke Schicht angeregten Neons zu erhalten, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche so ausgeführt, daß Emissions- und Absorptionsrohr mit Gleichstrom betrieben wurde, wie es auch Paschen in seiner Arbeit über „Absorption und Resonanz

---

1) J. Franck und F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. 1. S. 154. 1920.
2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 18. S. 307. 1923.

monochromatischer Strahlung“ bei Helium machte. Es wurde also auf eine definierte Anregung verzichtet.

Versuchsanordnung.

Über die Versuchsanordnung gibt die Fig. 1 Aufschluß. Von der zum Strahlengang senkrecht gestellten Kapillaren der Emissionsröhre E wird von der Kollimatorlinse L_1 das Licht als Parallelbündel durch die Absorptionsröhre A auf das Objektiv L_2 geleitet, in dessen Brennebene sich der Spalt S des Glasspektrographen befand, so daß also ein Stück der Kapillaren von E auf S abgebildet wurde. Die Entfernung von L_1 und L_2 war so groß gewählt, daß außer der Absorptionsröhre A noch ein Perot-Fabrysches Etalon J sich einsetzen ließ um so den Absorptionsverlauf in den Linien noch beobachten zu können.

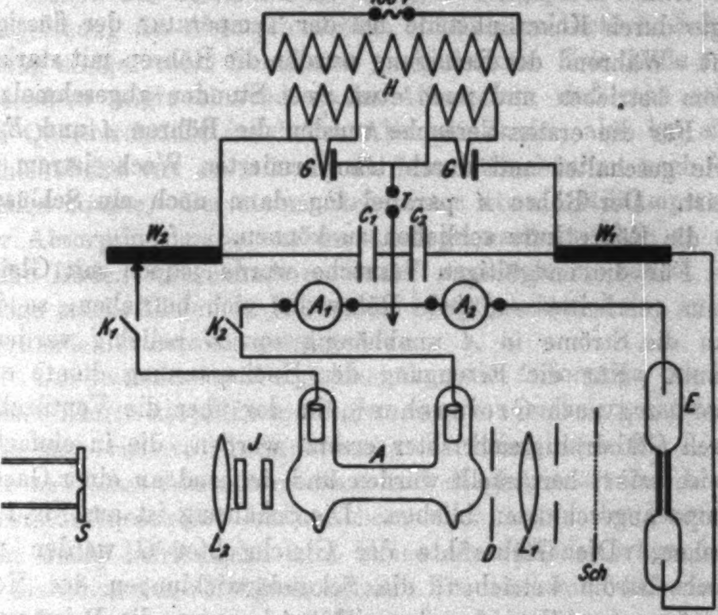


Fig. 1.

Die Emissionsröhre war eine von Götze in Leipzig bezogene Neonröhre; sie zeigte als Verunreinigung nur sehr schwach Helium. Als Absorptionsröhren dienten zwei Röhren der skizzierten Form; sie hatten einen Durchmesser von 20 mm und 15 bzw. 10 cm Länge. Die Enden der Röhren waren kugelförmig aufgeblasen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Kugel möglichst homogen wurde, um keine starken Verzerrungen optischer Bilder zu geben. Eine geringe negative Brechkraft dieser Kugelflächen, die sich schwer vermeiden läßt, wurde durch eine (in Fig. 1 nicht gezeichnete) vorgesetzte Konvexlinse geeigneter Brennweite kompensiert. Ein Diaphragma *D* begrenzte das Parallelstrahlenbüschel auf etwa 10 mm Öffnung. Die Absorptionsröhren waren mit einem Neon-Heliumgemisch von etwa 8 mm Hg-Druck gefüllt; die Reinigung des Gases erfolgte durch Kokosnußkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft. Während der Reinigung wurden die Röhren mit starkem Strom betrieben und nach etwa zwei Stunden abgeschmolzen.

Für die ersten Versuche wurden die Röhren *A* und *E* in Serie geschaltet und durch transformierten Wechselstrom gespeist. Der Röhre *A* parallel lag dann noch ein Schlüssel, um die Röhre kurz schließen zu können.

Für die endgültigen Versuche wurde jedoch mit Gleichstrom gearbeitet und jede Röhre für sich betrieben, so daß man die Ströme in *A* unabhängig von *E* beliebig variieren konnte. Für die Erzeugung der Hochspannung diente eine Anordnung nach Greinacher[1]), in der aber die Ventilzellen durch Glühdrahtgleichrichter ersetzt wurden, die in einfacher Weise selbst hergestellt wurden und dauernd an einer Gaedepumpe angeschlossen blieben. Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Die Glühdrähte der Gleichrichter *G* werden mit Wechselstrom betrieben; die Sekundärwicklungen des Heiztransformators *H* sind unter sich und gegen die Primärseite gut zu isolieren. C_1 und C_2 sind zwei Papierkondensatoren von je 1 M.F. W_1 ist ein Schiefer-, W_2 ein Amylalkoholwiderstand, A_1 und A_2 sind Milliamperemeter. Bei *T* war die Sekundärspule eines Induktoriums angeschaltet, das mit städtischem Wechselstrom betrieben wurde. Durch die bei *A* noch gezeichneten Schlüssel K_1 und K_2 konnte die Röhre *A* von der Stromquelle abgenommen werden. Ferner diente ein vor die Röhre *E* zu klappender Schirm *Sch* dazu, die Strahlung von *E* ausschalten zu können. Durch diese Anordnungen war die rasche Einstellung folgender Fälle ermöglicht:

---

1) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. 17. S. 343. 1916.

1. Emissionsröhre allein: *Sch* entfernt, K_1 und K_2 geöffnet,
2. Absorptionsröhre allein: *Sch* vorgesetzt, K_1 und K_2 geschlossen,
3. Emissions- und Absorptionsröhre: *Sch* entfernt, K_1 und K_2 geschlossen.

Die Emissionsröhre wurde mit Strömen von 2 bis 10, die Absorptionsröhre mit 0,1 bis 5 Milliampere betrieben.

Okulare Beobachtungen.

Schon bei einem Strom von 0,1 Milliampere war bei Ingangsetzung der Absorptionsröhre okular eine deutliche Schwächung einiger roter Neonlinien zu bemerken. Die Linie 6402 besonders zeigte eine so starke Absorption, daß man selbst bei Querdurchsicht durch das Absorptionsrohr, also bei einer Schichtdicke von etwa 2 cm, die Intensitätsabnahme noch feststellen konnte. Bei einem Strome von etwa 1 Milliampere in der Absorptionslampe war der Absorptionseffekt schon an viel mehr Linien wahrnehmbar; ferner war aber zu sehen, daß einige starke Linien (z. B. 5852 und 5400) keine okular zu bemerkende Absorption aufwiesen.

Um quantitative Vergleiche über die Absorption der einzelnen Linien anstellen zu können, wurde zuerst versucht durch eine improvisierte Nikolanordnung die Intensitäten der Linien mit und ohne Absorptionsröhre auf die Intensität der Linien einer Hilfsneonröhre zu beziehen, doch waren die Resultate sehr wenig befriedigend und kleine Absorptionsbeträge fielen in die Grenze der Meßgenauigkeit. Für die Linie 6402 wurden bei einem Strom von 1 Milliampere Absorptionen zwischen 65 Proz. und 80 Proz. mit dem 10 cm-Rohr gefunden.

Die Fig. 2 (Taf. II) zeigt das Aussehen des Spektrums ohne Absorptionslampe (*a*) und mit Absorption (*b*). Man sieht deutlich die starke Absorption der Linien 6143, 6402, 7032 und ohne bemerkenswerte Absorption die Linien 5852, 6096, 6929.

Um brauchbare quantitative Resultate zu erzielen, schritt man zur *photographischen Photometrie*. Da der Glasspektrograph eine genügend große Dispersion besaß (die Brennweiten betragen 85 cm, der dispergierende Körper ist ein Rutherfordprisma), konnte der Spalt breit gewählt werden, was für die Messung der Schwärzung sehr bequem ist.

Photographische Methode.

Für die photographische Photometrie wurden je drei Aufnahmen mit gleicher Expositionszeit gemacht. 1. Emissionsröhre allein, 2. Emissions- und Absorptionsröhre, 3. Absorptionsröhre allein. Die Spaltlänge des Spektrographen war durch eine Blende auf 3 mm herabgesetzt und durch entsprechende Verschiebung der Kasette die drei Aufnahmen übereinander gemacht. Auf einer Platte hatten gewöhnlich fünf solche Dreiergruppen Platz, für die die einzelnen Belichtungszeiten verschieden gewählt wurden und zwar nach Vorversuchen so, daß man für alle Linien einen Teil des normalen Schwärzungsgebietes erhielt.

Auf die Aufnahme 3. wurde manchmal verzichtet, da selbst bei den längsten, für 1. und 2. erforderlichen Expositionszeiten die Schwärzungen der stärksten Linien noch unmeßbar waren.

Die Messung der Schwärzungen erfolgte mit einem Mikrophotometer nach **Buisson** und **Fabry**[1]) im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität.[2]) An der mit dem Schwärzungskeil bewegten Skala dieses Instrumentes sind direkt die Werte der Schwärzung abzulesen. Ein beigegebenes Rauchglas bekannter Opazität gestattet eine Kontrolle der Justierung.

Für eine exakte photographische Photometrie ist vor allem auf Platten mit möglichst gleichmäßiger Schicht Wert zu legen. Dieser Forderung war im vorliegenden Falle schwer zu genügen, denn die Dicyaninbadeplatten, die hier verwendet wurden, können, da sie in kleinen Quantitäten gebadet werden, lange nicht so gleichmäßig sein, wie im Großbetrieb hergestellte Platten. Außerdem ist ihr Verhalten sehr vom Alter abhängig. Platten, die 10 Stunden alt sind, geben andere Schwärzungskurven als solche, die direkt nach der Sensibilisierung benutzt werden.

Es wurden zwei verschiedene Plattensorten verwendet, die wenig empfindlichen Reproduktionsplatten „Verax“ und „Eisenberger Extrarapid“-Platten, die sich schon früher als hervorragend geeignet für Sensibilisierung gezeigt hatten. Beide Sorten wurden mit Dicyanin A sensibilisiert und sofort verwendet. Entwickelt wurde mit Metolhydrochinon 1:5, 5 Minuten lang, bei 16° C.

---

[1]) H. **Buisson** e Ch. **Fabry**, Compt. rend. **156**. S. 389. 1913.

[2]) Hrn. Prof. V. **Henri** möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die Überlassung des Instrumentes danken.

Die beiden Plattensorten zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten, wie aus den Figg. 3 und 4 hervorgeht. Trägt man mit Hurter und Driffield[1] als Abszissen die Logarithmen der Expositionszeiten, als Ordinaten die Schwärzungen auf, so erhält man eine S-förmige Kurve, die in ihrem mittleren Teile

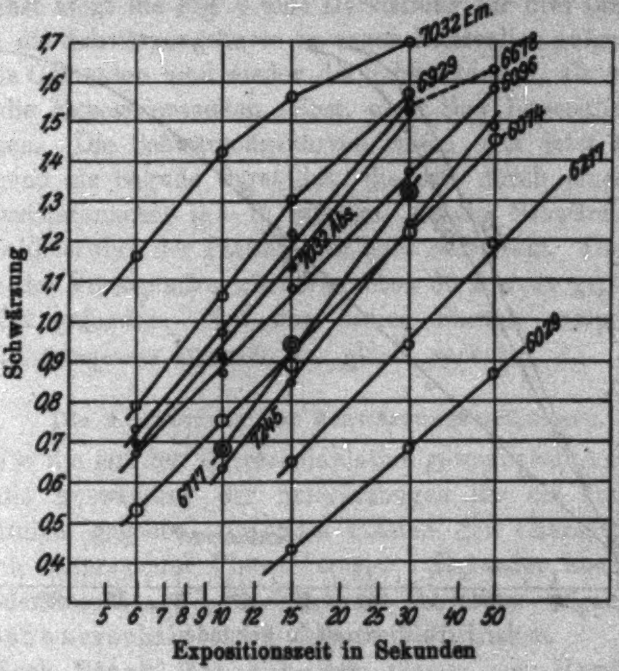


Fig. 3.

geradlinig verläuft. Dieses Stück der Plattencharakteristik entspricht der normalen Exposition.

In Fig. 3 ist diese Art der Darstellung gewählt. Die Werte beziehen sich auf eine Extrarapidplatte. Im Schwärzungsbereich von 0,4 bis etwa 1,5 sind die Schwärzungskurven mit guter Annäherung Gerade; oberhalb 1,5 beginnt das Gebiet der „Überlichtung", die Steilheit der Kurven nimmt ab. Die Kurven der

---

[1] F. Hurter u. V. C. Driffield, Journ. of the Soc. of Chem. Ind., May 1890.

Figur sind aus der großen Zahl der aufgenommenen Charakteristiken so ausgewählt, daß folgende Eigenschaften der Dicyaninplatten zu illustrieren sind. 1. Die Neigung der Geraden ist eine Funktion der Wellenlänge. 2. Verschiedene Intensitäten bei der gleichen Wellenlänge geben parallele Geraden.

Die erste Eigenschaft ist deutlich an den Kurven für die Linien 6074, 6717, 7245 zu erkennen, die zweite kommt bei den nahe zusammenliegenden Linien 6029, 6074 und 6096 zum

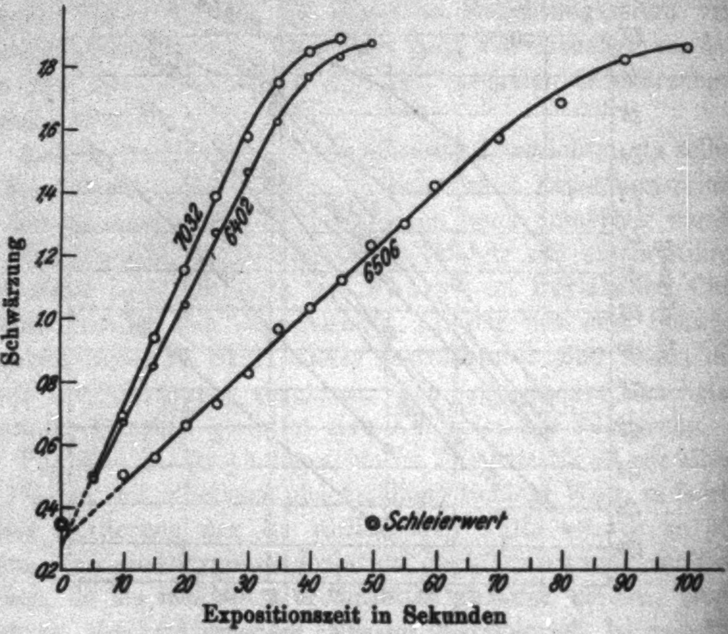


Fig. 4.

Ausdruck. Die Linie 7032 ist zweimal vertreten: die oberste Kurve gibt die Schwärzungen ohne Absorption, die Kurve durch die schwarzen Punkte die Werte mit Absorption an; auch hier sieht man, soweit die Kurven im normalen Gebiet liegen, den parallelen Verlauf.

Als man in der gleichen Weise die Charakteristiken der Veraxplatten darstellen wollte, war von einem geradlinigen Verlauf im (S_1 log t)-Diagramm keine Rede, erst bei Schwärzungen von etwa 1,5 an war ein Stück der Kurve geradlinig. Die Kurven waren bei kleineren Schwärzungen konvex gegen die

t-Achse, zeigten also den Charakter der „Unterexposition“, obgleich natürlich in Anbetracht der großen Schwärzungen von einer Unterexposition im eigentlichen Sinn nicht die Rede sein konnte.

Wegen dieses abnormen Verhaltens wurden alle diese Aufnahmen ursprünglich verworfen. Eine nähere Betrachtung zeigte jedoch, daß diese Platten eben ein anderes Schwärzungsgesetz befolgen, wie nachher auseinandergesetzt werden wird. Zunächst zeigt die Fig. 4 eine Darstellung für drei Linien, bei denen die Schwärzungskurve in engen Intervallen aufgenommen ist; als Ordinaten sind wieder die Schwärzungen, als Abszissen aber die Expositionszeiten selbst, nicht ihre Logarithmen aufgetragen. Die Schwärzungskurven lassen sich jetzt sehr befriedigend als Gerade darstellen, die alle durch einen Punkt der Ordinatenachse ($t = 0$) streben, dessen Schwärzungswert dem Schleierwert der Platten sehr nahe entspricht. Dieses Verhalten der Veraxplatten wurde an etwa 60 Kurven geprüft und bestätigt gefunden. Auf das diesen Platten entsprechende Schwärzungsgesetz kommen wir gleich zurück.

Die Auswertung der Schwärzungsmessungen.

Für die mit den Extrarapidplatten gewonnenen Aufnahmen war die Auswertung der Schwärzungen für die Intensitätsverhältnisse gegeben, da diese Platten den Charakter schon vielfach untersuchter Platten tragen. Entweder konnte man nach dem von **Stark**¹) beschriebenen Verfahren vorgehen, oder das **Schwarzschild**sche Gesetz zu Hilfe ziehen.

Nach **Stark** läßt sich dem Gesetz von **Hurter** und **Driffield**²) die Form geben

$$S = \log^{10} (k \cdot i^m \cdot t^n), \tag{1}$$

wo S die Schwärzung, i die Intensität, t die Belichtungszeit, k, m und n Konstanten sind. Das Gesetz gilt selbstverständlich nur für das Gebiet der normalen Belichtung. Die Exponenten m und n sind für große Intensitätsintervalle und stark verschiedene Expositionszeiten für eine bestimmte Wellenlänge konstant. Nach **Stark** sind die Exponenten abhängig von der

---

1) **J. Stark**, Ann. d. Phys. **35**. S. 461. 1911.

2) **F. Hurter** u. **V. C. Driffield**, a. a. O.

Wellenlänge, während **Leimbach** Konstanz für alle Wellenlängen findet. Für den Zeitexponenten n können wir aus der Neigung unserer Schwärzungskurven den Wert entnehmen und aus dem gesamten Beobachtungsmaterial (vgl. die Illustration an Fig. 3) schließen, daß er mit der Wellenlänge variiert. Die berechneten Werte schwanken von 0,8 für kleinere Wellenlängen bis 1,3 für größere.

Geben nun zwei Intensitäten i_1 und i_2 die Schwärzungen S_1 und S_2, so folgt nach dem obigen Gesetz

$$\log \frac{i_1}{i_2} = \frac{S_1 - S_2}{m}, \tag{2}$$

woraus man bei Kenntnis des Faktors m allein durch die Messung der beiden Schwärzungen das Intensitätsverhältnis bestimmen kann. Diesen Weg haben **Stark** und seine Schüler eingeschlagen und er ist einfach, wenn genügend konstantes Plattenmaterial zur Verfügung steht und die Entwicklung der Platten reproduzierbar ist.

Wenn man, wie im vorliegenden Fall durch genügende Variation der Expositionszeit einen großen Teil der Schwärzungskurve im normalen Gebiet aufgenommen hat, so läßt sich auch das **Schwarzschild**sche Gesetz zur Bestimmung i_1/i_2 heranziehen. Erzeugen die beiden Intensitäten i_1 und i_2 in den Zeiten t_1 bzw. t_2 gleiche Schwärzungen, so gilt nach **Schwarzschild**[1]) die Beziehung

$$\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{\vartheta}, \tag{3}$$

wo ϑ ein Exponent ist, der nach verschiedenen Beobachtern für verschiedene Platten zwischen 0,85 und 0,96 liegt. Eine Bestimmung von ϑ für die Dicyaninplatten konnte noch nicht durchgeführt werden, doch dürfte der Wert dem von **Vegard**[2]) für Pinacyanolplatten von **Wratten** und **Wainwright** gefundenen gleichkommen. Er findet Werte zwischen 0,88 und 0,90, als Mittel 0,894. Da es bei den hier mitgeteilten Messungen weniger auf den genauen Absolutwert der Absorptionsfähigkeit der einzelnen Linien, als auf die Vergleichbarkeit der

---

1) K. **Schwarzschild**, Astroph. Journ. 11. S. 89. 1910.

2) L. **Vegard**, Ann. d. Phys. 39. S. 111. 1912.

Linien untereinander ankommt, wird es erlaubt sein, bis eine endgültige Untersuchung der Dicyaninplatten durchgeführt ist, etwa den Wert 0,9 für ϑ anzunehmen. Dieser Wert liegt den unten mitgeteilten Resultaten zugrunde.

Bei einigen schwachen Linien war jedoch die Zeichnung der ganzen normalen Schwärzungskurve nicht möglich, da ein Teil der gemessenen Schwärzungen noch im Gebiet der Unterbelichtung lag. In diesem Falle berechnete man i_1/i_2 nach der Starkschen Methode. Der noch unbekannte Faktor m in Formel (2) ist durch die Wahl von ϑ ebenfalls festgelegt. Für gleiche Schwärzungen liefert nämlich Gleichung (1)

$$\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{n/m}.$$

Ein Vergleich mit Gleichung (3) zeigt also, daß $n/m = \vartheta$, also $m = n/\vartheta$ ist. n läßt sich aus der Neigung stärkerer Nachbarlinien ermitteln und durch den oben gewählten Wert von ϑ wird m also so bestimmt, daß auch die nach der Starkschen Methode ermittelten Intensitätsverhältnisse bzw. Absorptionsbeträge mit den übrigen Resultaten vergleichbar sind.

Das Schwärzungsgesetz der Veraxplatten muß, wie oben gezeigt wurde, ein anderes, wie das der Extrarapidplatten, sein. Da einige Untersuchungen über die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke in der Absorptionsröhre nur mit diesen Platten angestellt wurden und die Experimente vorerst nicht wiederholt werden können, war es von Wichtigkeit einen Weg zu finden, aus den an diesen Platten gemessenen Schwärzungen richtige Schlüsse auf die Intensitätsverhältnisse zu ziehen.

Den oben mitgeteilten Eigenschaften der Veraxplatten werden wir durch folgenden Ansatz gerecht:

$$S = S_0 + f(i) \cdot t,$$

wo S_0 der Schleierwert der Platte ist. Der einfachste Ansatz für die Funktion $f(i)$, der zugleich auch dem Schwarzschildschen Gesetz genügt[1]), ist $a \cdot i^{\vartheta}$; dann ist

$$S - S_0 = a\, i^{1/\vartheta} \cdot t.$$

---

[1]) Ob dieses Gesetz für diese Platten Gültigkeit hat, muß natürlich erst geprüft werden.

Setzen wir die für den Schleierwert der Platte korrigierte Schwärzung $S - S_0 = S$, so gilt für verschiedene Intensität und Schwärzung, aber gleiche Expositionszeit:

$$\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^{\vartheta} = \frac{i_1}{i_2}\,.$$

Bezieht sich i_1 wieder auf die Intensität einer Linie ohne, i_2 auf die Intensität mit Absorption, so ergibt sich die relative Absorption als

$$\alpha = \frac{i_1 - i_2}{i_1} = \frac{S_1^{\vartheta} - S_2^{\vartheta}}{S_1^{\vartheta}}$$

für Werte von ϑ nahe gleich 1 läßt sich also näherungsweise setzen

$$\alpha = \frac{S_1 - S_2}{S_1 - S_0} = \frac{d\,S}{S - S_0}\,.$$

Dieser Ausdruck, der sich aus den Schwärzungen leicht gewinnen läßt, ist ein brauchbares relatives Maß der Absorption. Daß ϑ in der Tat einen um 1 herumliegenden Wert besitzt, zeigt übrigens ein Vergleich von Messungen mit Verax- und Extrarapidplatten.

Das verschiedene Verhalten der Verax- und Extrarapidplatten geht noch aus folgenden Folgerungen der Schwärzungsgesetze eklatant hervor. Bei den Absorptionsversuchen vergleichen wir immer zwei Spaltbilder, deren Intensitätsverhältnis konstant ist. Ist wieder i_1 und i_2 im bisherigen Sinne gebraucht, so folgt für die Schwärzungsdifferenzen einer Linie aus dem logarithmischen Gesetz:

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= \log k\, i_1^{m} \cdot t^{n} \\ S_2 &= \log k\, i_2^{m} \cdot t^{n} \end{aligned}\right\} S_1 - S_2 = \log\left(\frac{i_1}{i_2}\right)^{m} = \text{konst.}\,,$$

aus dem andern Gesetz

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= S_0 + a\, i_1^{1/\vartheta} \cdot t \\ S_2 &= S_0 + a\, i_2^{1/\vartheta} \cdot t \end{aligned}\right\} S_1 - S_2 = a\left(i_1^{1/\vartheta} - i_2^{1/\vartheta}\right) \cdot t = \text{Konst.} \cdot t\,,$$

zwei Folgerungen, die sich aus dem parallelen Verlauf im ($S_1 \log t$)-Diagramm einerseits und aus der Änderung der Neigung der Geraden im ($S_1\, t$)-Diagramm andererseits ohne weiteres ergeben.

Die folgende Zusammenstellung soll die Änderung der Schwärzungsdifferenz mit der Zeit bei den Veraxplatten illustrieren.

Werte von $S_1 - S_2$.

Expositionszeit	6143	6163	6217	6266	6334	5881	
6″	0,48	—	—	—	0,36	0,11	Extrarapid
10	0,52	—	—	0,33	0,44	0,20	
15	0,49	0,20	0,10	0,33	0,44	—	
30	0,44	0,21	0,10	0,33	0,33	0,19	
50	—	0,25	0,13	0,35	—	0,21	
30″	0,39	0,07	—	0,17	0,37	—	Veraxplatte
60	0 79	0,12	0,13	0,41	0,71	0,16	
120	—	0,24	0,15	0,69	—	0,27	
150	—	0,36	0,29	—	—	0,35	
180	—	—	0,29	—	—	0,38	

Die Ergebnisse der Messungen.

In der skizzierten Weise wurden verschiedene Aufnahmen photometriert. Alle diese Aufnahmen wurden mit Absorptionsströmen von etwa 1 Milliampere gemacht, da die Frage nach der Abhängigkeit der Absorption vom Erregungsstrom getrennt behandelt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die sich vorerst nur auf die starken Linien im Gebiete von 5400 bis 7245 erstrecken, niedergelegt.

Die Genauigkeit der angegebenen prozentischen Absorptionen ist keine hohe, da die Unkenntnis des **Schwarzschild**schen Exponenten ϑ und des Faktors m Fehler von 5 bis 10 Proz. bedingen können. Dennoch geben die Zahlen die Möglichkeit, das verschiedene Verhalten der Linien gut zu erfassen.

Die Termbezeichnung ist die nach **Paschen**[1]), mit dem Unterschied, daß die ersten s_i-Terme nicht die Quantenzahl 1, sondern 2 erhalten haben, was mit dem Befund von **Hertz**[2]) im Einklang ist. Von Wichtigkeit wäre eine exakte Angabe der Intensität gewesen, die man ebenfalls aus der Schwärzung der Linien hätte gewinnen können, wenn die Empfindlichkeitskurve der Platten bekannt wäre; meines Wissens existieren hierüber noch keine Untersuchungen. Da auch für die Messung mit einem Radiomikrometer die Intensitäten der Linien zu klein waren, mußten geschätzte Intensitäten, in einer Skala von 1 bis 100, beigesetzt werden.

---

[1]) **F. Paschen**, Ann. d. Phys. **60**. S. 405. 1919.

[2]) **G. Hertz**, Zeitschr. f. Phys. **18**. S. 313. 1923.

Tabelle I.

Intensität	Wellenlänge	Termbezeichnung	Absorption in %
40	5400	$2\,s_4 - 2\,p_1$	keine Absorp.
80	5852	$2\,s_2 - 2\,p_1$	4
20	5881	$2\,s_5 - 2\,p_2$	48
25	5944	$2\,s_5 - 2\,p_4$	56
8	5975	$2\,s_5 - 2\,p_5$	19
8	6029	$2\,s_4 - 2\,p_2$	5
20	6074	$2\,s_4 - 2\,p_3$	7
25	6096	$2\,s_4 - 2\,p_4$	6
45	6143	$2\,s_5 - 2\,p_6$	62
10	6163	$2\,s_3 - 2\,p_2$	38
10	6217	$2\,s_5 - 2\,p_7$	25
20	6266	$2\,s_3 - 2\,p_5$	49
8	6304	$2\,s_4 - 2\,p_6$	3
35	6334	$2\,s_5 - 2\,p_8$	56
30	6382	$2\,s_4 - 2\,p_7$	4
100	6402	$2\,s_5 - 2\,p_9$	74
40	6506	$2\,s_4 - 2\,p_8$	8
10	6532	$2\,s_3 - 2\,p_7$	40
12	6598	$2\,s_2 - 2\,p_2$	5
25	6678	$2\,s_2 - 2\,p_4$	5
14	6717	$2\,s_2 - 2\,p_5$	8
80	6929	$2\,s_2 - 2\,p_6$	3
60	7032	$2\,s_5 - 2\,p_{10}$	56
5	7173	$2\,s_2 - 2\,p_8$	7
15	7245	$2\,s_4 - 2\,p_{10}$	8
5	7438	$2\,s_3 - 2\,p_{10}$	20

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, ist die Absorption der Linien sehr verschieden. Die Intensität der Linien ist nicht maßgebend. Die weitaus größte Absorption zeigt die Linie 6402, während die Linie 5852, die ihr an Intensität wohl wenig nachsteht, eine Absorption aufweist, die in die Grenzen der hier erreichten Meßgenauigkeit fällt.

Die scheinbare Unregelmäßigkeit verschwindet, wenn wir die Linien nach den für die Absorption maßgebenden Termen, den *s*-Termen anordnen. Der Übersichtlichkeit halber sind in den folgenden Tabellen die Linien in dieser Art geordnet zusammengestellt.[1])

Bei dieser Ordnung der Linien läßt sich ein deutlicher Zusammenhang der Absorption mit den s-Termen erkennen. Während sämtliche Linien, die durch Kombination mit einem s_2-Term entstehen, nur schwache oder keine Absorption zeigen, ist bei den Linien mit s_3-Term die Absorption stärker; das gleiche Verhalten zeigen die s_4- und s_5-Terme. Mit Ausnahme der Linie 5975 zeigen die $s_5\,p_i$-Kombinationen die größten Absorptionsbeträge und unter diesen Linien tritt die Linie 6402 an erste Stelle.

$s_2\,p$-Kombinationen

Komb.	Int.	Wellenlänge	Abs. %
$p_1\ s_2$	80	5852	4
$p_2\ s_2$	12	6598	5
$p_3\ s_2$	5	6652	keine Abs.
$p_4\ s_2$	25	6678	5
$p_5\ s_2$	14	6717	3
$p_6\ s_2$	30	6929	3
$p_7\ s_2$	5	7024	keine Abs.
$p_8\ s_2$	5	7178	7
$p_{10}\ s_2$	—	8082	—

$s_3\,p$-Kombinationen

Komb	Int.	Wellenlänge	Abs. %
$p_2\ s_3$	10	6163	38
$p_5\ s_3$	20	6266	49
$p_7\ s_3$	10	6532	40
$p_{10}\ s_3$	5	7438	20

$s_4\,p$-Kombinationen

Komb.	Int.	Wellenlänge	Abs. %
$p_1\ s_4$	40	5400	0
$p_2\ s_4$	8	6029	5
$p_3\ s_4$	20	6074	7
$p_4\ s_4$	25	6096	6
$p_5\ s_4$	5	6128	keine Abs.
$p_6\ s_4$	8	6304	3
$p_7\ s_4$	30	6382	4
$p_8\ s_4$	40	6506	8
$p_{10}\ s_4$	15	7245	8

$s_5\,p$-Kombinationen

Komb.	Int.	Wellenlänge	Abs. %
$p_2\ s_5$	20	5881	48
$p_4\ s_5$	25	5944	56
$p_5\ s_5$	8	5975	19
$p_6\ s_5$	45	6143	62
$p_7\ s_5$	10	6217	25
$p_8\ s_5$	35	6334	56
$p_9\ s_5$	100	6402	74
$p_{10}\ s_5$	60	7032	56

---

[1]) In dieser Übersicht sind alle bekannten Kombinationen zusammengestellt; die Angaben für 6652, 7024 und 6128 sind einer Aufnahme mit schmalem Spalt und längerer Expositionszeit entnommen, auf der mit freiem Auge „keine Absorption“ beobachtet werden konnte.

Innerhalb der einzelnen Gruppen der $s_3 p$ und $s_5 p$-Kombinationen scheint für die Stärke der Absorption die Intensität maßgebend zu sein. Bei den $s_3 p$-Kombinationen tritt dies deutlich hervor, bei den $s_5 p$-Linien scheint die Schätzung der Intensitäten die Ordnung zu stören; immerhin ist zu entnehmen, daß für die stärkste Linie 6402 der Absorptionsbetrag rund 75 Proz., für mittlere Intensitäten rund 50 Proz., für schwache rund 20 Proz. beträgt, wobei ein Gang mit der Intensität unverkennbar ist.

Nehmen wir für die Erklärung einer starken Absorption eine größere Lebensdauer für den absorbierenden Zustand des Atoms an, so wäre der Schluß der, daß die s_2- und s_4-Terme kurzlebigen, die s_3- und s_5-Terme langlebigen Zuständen entsprechen.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke im Absorptionsrohr.

Bei gesteigertem Strom im Absorptionsrohr steigt die Absorption bedeutend an. Um die Art der Abhängigkeit der Absorption von der Stromstärke im Absorptionsrohr festzustellen, wurden Aufnahmen bei Strömen in A von etwa 0,11 bis 3,0 Milliampere gemacht. Aus den Schwärzungsunterschieden können wir, da Veraxplatten für diese Aufnahmen verwendet wurden, am besten ein Bild für den Anstieg der Absorption mit wachsendem Strome erhalten, wenn wir als Abszissen die Stromstärke, als Ordinaten die Werte $S_1 - S_2/S_1$ einführen, wo S_1 wieder die Schwärzung der ungeschwächten, S_2 die der durch Absorption geschwächten Linie ist. Auf diese Weise erhält man Kurven, wie sie in Fig. 5 für die Linien 6402, 6334 und 7032 gezeichnet sind.

Der Verlauf dieser Kurven ist ganz ähnlich, wie bei den von Paschen für He 10830 und 20852 mitgeteilten Kurven: erst ein ziemlich steiler Anstieg, nachher sättigungsartiger Verlauf. Über den wahren Wert der Absorption von 6402 bei 3 Milliampere können wir uns orientieren, wenn wir den für 1 Milliampere früher bestimmten Wert von 74 Proz. heranziehen, dem in dieser Kurve ein Wert von 88 Proz. für $S_1 - S_2/S_1$ entspricht. Die Absorption bei 3 Milliampere wird also etwa $98 \cdot \frac{74}{88} = 82$ Proz. entsprechen. Die Absorption der Linie 6402 erreicht also Beträge die der von He 10830 gleichkommen. Für einen vollen Vergleich fehlt bei Neon allerdings noch die Abhängigkeit der Absorption vom Druck in *A* und *E*.

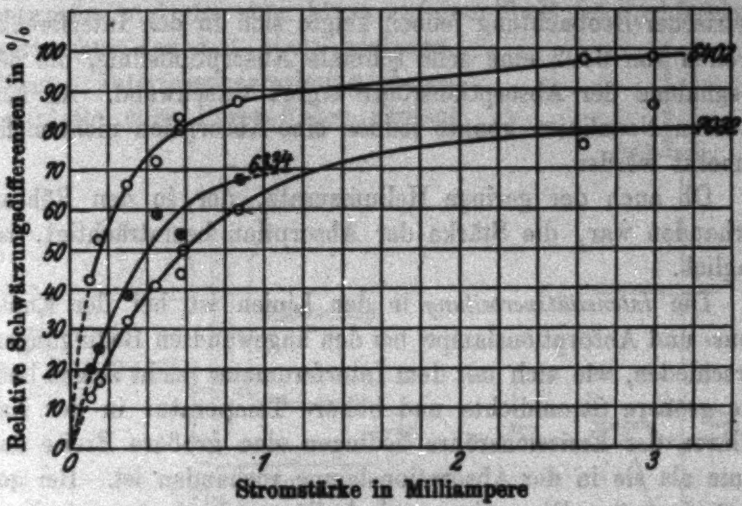


Fig. 5.

Bei den Messungen mit der obenerwähnten Nikolanordnung konnte konstatiert werden, daß der Betrag der Absorption sich auch ändert, wenn der Strom in der Emissionsröhre variiert wurde, doch wurden diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt.

Der Einfluß von Verunreinigungen.

Bei der Absorption in Helium beobachtete Paschen, daß nur Helium von größter Reinheit die hohen Beträge der Absorption ergibt und daß die Resonanzstrahlung bei geringen Verunreinigungen bedeutend sank.

Daß auch bei Neon der Zusatz von Fremdgasen im gleichen Sinne wirkt, konnte mit dem 15 cm-Rohr beobachtet werden. Durch Unvorsichtigkeit war beim Auspumpen der Apparatur eine winzige Menge Kohlenstaub aus dem Kokosnußkohlerohr in die Absorptionsröhre gelangt, der zu Anfang die Versuche nicht störte. Man erhielt hohe Beträge der Absorption. Dieser Kohlenstaub gab nun langsam Gas ab, so daß man nach drei Tagen schon eine Spur von H_α und H_β sehen konnte. Die Absorption nahm kontinuierlich ab.

Nach fünf Tagen konnte man schon ein Auftreten von bläulichen Schichten beobachten und obgleich alle Neonlinien sehr stark vorhanden waren, war okular bei gewöhnlicher Beobachtung keine Absorption mehr wahrzunehmen. Bei interferometrischer Beobachtung jedoch zeigte sich in den Interferenzstreifen von 6402 eine sehr schmale Absorptionslinie, die bei Wegnahme der Absorptionsröhre sofort verschwand. An den anderen Neonlinien konnte jedoch eine Absorption nicht mehr bemerkt werden.

Ob auch der geringe Heliumzusatz, der in den Röhren vorhanden war, die Stärke der Absorption beeinträchtigt, ist fraglich.

Die *Intensitätsverteilung* in den Linien ist bei der Emissions- und Absorptionslampe bei den angewandten Bedingungen verschieden, wie sich mit dem Interferometer leicht zeigen ließ. Die größere Stromdichte und höhere Temperatur in der Kapillaren der Emissionsröhre bedingen eine größere Breite der Linie als sie in der Absorptionslampe vorhanden ist. Bei genügend großer Dispersion und Auflösungskraft kommt diese Verschiedenheit der Linien in der Absorption zum Ausdruck. Die Emissionslinie erscheint nicht mehr, wie bei den einfachen Experimenten, als ganzes geschwächt, vielmehr läßt sich jetzt die Änderung der Absorption in der Linie selbst verfolgen. Die Mitte der Linie zeigt eine bedeutend stärkere Absorption als die Ränder, man bekommt ein Bild, wie man es von den Linien mit Selbstumkehr kennt. Die Fig. 6 (Taf II) zeigt die Erscheinung an der Linie 6402. Die beiden Aufnahmen sind mit und ohne Absorptionsrohr aufgenommen und gleichlang belichtet. Das Absorptionsrohr war quer gestellt, die effektive Schichtdicke war etwa 15 mm. Der Abstand der Etalonplatten betrug 21 mm. Die gleiche Erscheinung zeigen die Linien 6143 und 7032, nur schwächer. Bei 10 cm Schichtdicke kann man auch bei den anderen Linien diese „Selbstumkehr" beobachten. Die Erscheinung war dann so:

5944 und 6266 zeigen sehr schmale Absorption,
6143, 6334, 7032 zeigen breite Absorption,
6402 zeigt außerordentlich breite Absorption.

Diese Beobachtungen sind bei einem Strom in *A* von etwa 1 Milliampere gemacht.

Die eben beschriebenen Erscheinungen lassen sich an jeder käuflichen Neonröhre demonstrieren, wenn man die Anordnung wie in Fig. 7 trifft. Im Glimmlicht des weiteren Teils der Röhre wird mit einem Hohlspiegel das Bild der Kapillaren entworfen und mit einer Linse auf dem Spalt des Spektroskops entworfen, das mit einer leistungsfähigen Interferenzanordnung (Lummerplatte oder Perot-Fabry-Etalon) ausgerüstet ist. Man beobachtet dann leicht das Bild der Fig. 6.

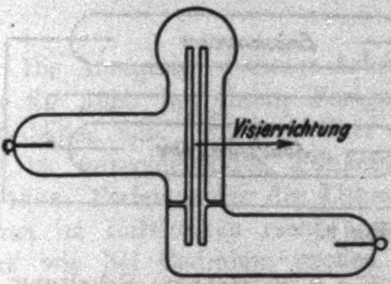


Fig. 8.

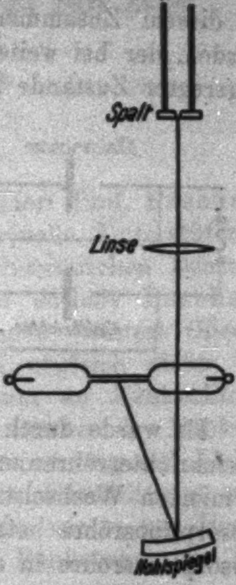


Fig. 7.

Eine andere Form der Spektralröhren von Götze (Fig. 8) liefert die Absorptionserscheinung direkt, da hier das Licht der Kapillaren das Glimmlicht des weiteren Rohres zu durchsetzen hat. Obgleich hier die Schichtdicke nur etwa 5 mm beträgt, ist die Absorption so stark, daß das Interferenzbild der Linie 6402 vollkommen dem einer Doppellinie gleicht.

Beobachtet man mit einer Neonröhre in gerader Durchsicht, so sind sehr viele Linien umgekehrt, wie schon an anderem Orte¹) mitgeteilt wurde.

Die Linie 6402 Å.-E. tritt nach Intensität und Absorption an erste Stelle, wie oben mehrfach hervorgehoben wurde. Sie ist der Heliumlinie 10830 Å.-E. in ihrem Absorptionsverhalten gleichzusetzen. Deshalb lag auch der Gedanke nahe, bei 6402 nach Resonanzstrahlung zu suchen. Die mit den Absorptions-

---

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 51. S. 117. 1916.

röhren angestellten Experimente führten bis jetzt noch zu keinem Ergebnis.

Es wurde oben die Ansicht ausgesprochen, daß Absorptionsexperimente in schwach angeregten Gasen Aufschluß geben könnten, ob ein angeregter Zustand lang- oder kurzlebig sei. In diesem Zusammenhang mag noch ein Versuch erwähnt werden, der bei weiterem Ausbau die Lebensdauer langlebiger angeregter Zustände zu bestimmen gestatten dürfte.

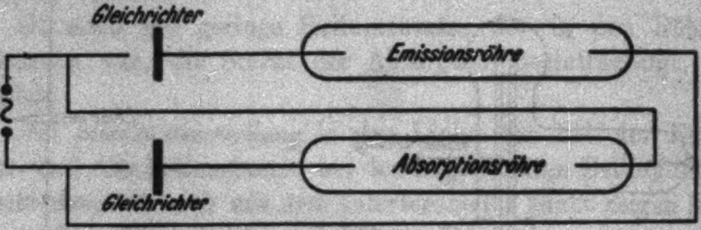


Fig. 9.

Es wurde durch die in Fig. 9 gezeichnete Schaltung der Gleichrichterröhren erreicht, daß die eine Halbwelle des transformierten Wechselstromes die Emissionsröhe, die andere die Absorptionsröhre betrieb. Da jetzt das Licht der Röhre *E* die Absorptionsröhre in deren Dunkelperiode durchsetzte und die angeregten Zustände, besonders auch die stark absorbierenden s_5-Zustände in $^1/_{100}$ Sek. abgeklungen waren, konnte keine Absorption beobachtet werden. Wäre die Lebensdauer dieser Zustände genügend groß, so müßte durch Anwendung elektrischer Schwingungen von einer bestimmten Frequenz an wieder Absorption beobachtet werden können.

Die Mittel für den bei der Untersuchung verwendeten großen Spektrographen hat die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle dem Kuratorium der Stiftung herzlich danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität,
September 1924.

(Eingegangen 18. September 1924.)

3. *Die ersten Funkenspektren von Zink und Cadmium;*
von G. v. Salis.

(Hierzu Tafel III.)

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Paschen, der ihr auch bei ihrem Fortgang wertvolle Unterstützung angedeihen ließ. Anfänge einer serien-theoretischen Deutung der zu untersuchenden Funkenspektren enthält Paschen-Götzes „Seriengesetze der Linienspektren". Weitere Glieder waren im Luftfunken nicht ausgebildet, obgleich dieser bei Zink wie bei Cadmium großen Reichtum an Funkenlinien aufweist. Bekannt war das verstärkte Auftreten der Funkenlinien im negativen Glimmlicht. Eine in bezug auf Lichtstärke der Spektren günstige Form des Glimmlichtes war das in einer Hohlkathode sich ausbildende, wie es von Herrn Prof. Paschen zur Untersuchung der Funkenspektren des Aluminiums[1]) herangezogen wurde.

Das experimentelle Ziel vorliegender Arbeit war die Ausbildung einer Entladungsröhre, in welcher der Dampf des zu untersuchenden Metalles selbst den Träger der Entladung bildete. Dies wurde erreicht, und es zeigte sich in der dabei verwendeten Hohlkathode dasselbe Phänomen, wie es von Herrn Prof. Paschen[2]) beschrieben wurde. Die Linien leuchten um so intensiver und der Leuchtprozeß ist um so ruhiger, je reiner das Metall ist. Von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin waren die Metalle in der gewünschten Reinheit erhältlich. Weiter wurde darauf hingearbeitet, bei möglichst langer Brenndauer den Metallverbrauch auf ein kleinstes zu beschränken; es gelang dies, indem die bis dahin auf beiden Seiten offene Hohlkathode als geschlossener Behälter ausgebildet wurde, aus welchem das Metall durch eine enge Spalt-

---

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142ff. 1923.

2) F. Paschen, a. a. O.

öffnung heraus, verdampfte. Das a. a. O. beschriebene Leuchtphänomen blieb auch im Innern des Behälters noch erhalten. Herrn Dr. H. Schüler gelang es im weiteren Verlauf der Untersuchung, der Austrittsöffnung eine solche Form zu geben, daß das Leuchten noch intensiver wurde — die ersten Glieder der Serien zeigten dabei eine Glanzfarbe —, selbst aber eine Modifikation erfuhr, worüber er in einer demnächst erscheinenden Arbeit über Starkeffekte an Zink- und Cadmiumlinien berichten wird. Weiter erreichte er, daß Bogen- und Funkenlinien nunmehr an räumlich getrennten Orten leuchteten, was auf den beigegebenen Cd-Spektrogrammen zum Ausdruck kommt.

In der nach diesen Gesichtspunkten in der Werkstätte des Tübinger physikalischen Institutes hergestellten Röhre wurden noch andere Metalle verdampft und deren Funken- wie Bogenspektren sehr schön ausgebildet erhalten, so die von Pb und Ca. Es mag noch erwähnt werden, daß auf diese Weise auch Metalldämpfe als Hilfsgase herangezogen werden können um das zu verhindern, was Herr Prof. Paschen mit Hilfe des He beim Al erreicht hat. Es kann die Ausbildung höherer Ionisierungsstufen unterdrückt werden, und sich dadurch ein kompliziertes Spektrum vereinfachen, durch Beigabe eines Metalldampfes, dessen Anregungsspannung einen bestimmten Betrag hat. So war in der Zinkdampfatmosphäre das 1. Funkenspektrum von Al nicht ausgebildet.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit Hilfe eines großen Quarzprismenapparates von A. Hilger, eines etwas größeren von Schmidt und Haensch und eines Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius gewonnen. Zur Ausmessung dienten die Gitterspektrogramme; es sei denn, daß Tabelle I und IV ausdrücklich bemerken, daß die betreffende Linie auf dem Prismenspektrogramm gemessen wurde.

Die Tabellen I und IV enthalten einmal alle Linien, welche zur Aufstellung der Termtabellen von Zink und Cadminum geführt haben und weiter solche Linien, die in der Literatur nicht verzeichnet sind, wohl aber nach der eingangs erwähnten Unterscheidung Funkencharakter tragen. Sie sind aller Wahrscheinlichkeit nach dem Zink bzw. Cadmium zuzuschreiben, da irgendwelche Verunreinigungen, wie Fe, Pb, Tl, stets Bogencharakter zeigten, wenngleich die Linien selbst vom ionisierten Zustand des Atoms herrührten. Einzig die Na-*D*-Linien machen eine Ausnahme; auf den Cd-Aufnahmen tragen sie Funkencharakter, auf den Zinkaufnahmen ausgesprochen Bogencharakter.

Da die Platten im roten und grünen Teil des Spektrums mit verschiedenen Sensibilisatoren farbenempfindlich gemacht wurden, können die Intensitätsangaben nur in kleinem Bereich miteinander verglichen werden. Sie beruhen in allen Teilen nur auf roher Schätzung.

Tabelle I.

Das erste Funkenspektrum Zn II des Zinks.

Wellenlängen nach internationalen Einheiten (gegen Neon und gegen die auf internationales System umgerechneten Wellenlängen von Zn I nach Paschen-Götze gemessen).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkungen
6	7757,97	12886,43	$5p_1 - 6s$	
10	7732,63	12928,66	$5s - 5p_2$	
5	7613,02	13131,78	$5p_2 - 6s$	
15	7588,61	13174,02	$5s - 5p_1$	
20	7478,77	13367,50	$4p_1 - 3d_1$	
0	6842,32	14610,91	$5d_1 - 6f_2$	
8	6831,21	14634,67	$5d_2 - 6f_2$	
9	6825,87	14646,11	$5d_1 - 6f_1$	
15	6482,98	15420,75	$4f - 6f'$	
12	6214,65	16086,56	$4p_1 - 3d_2$	
10	6111,56	16357,91	$5p_1 - 5d_2$	
20	6102,54	16382,11	$5p_1 - 5d_1$	
15	6021,26	16603,24	$5p_2 - 5d_2$	
20	5894,43	16960,48	$4p_2 - 3d_2$	
2	5586,22	17896,23	$5d_1 - 7f_1$	
0	5585,21	17899,46	$5d_1 - 7f_2$	
1	5577,82	17923,21	$5d_2 - 7f_2$	
3	5357,59	18659,92	$4f - 7f'$	
30	4923,98	20303,12	$4d_1 - 4f$	
25	4911,63	20354,16	$4d_2 - 4f$	
7	4119,38	24268,66	$5p_1 - 7s$	
5	4078,14	24514,07	$5p_2 - 7s$	
6	3842,26	26018,97	$5p_1 - 6d_2$	
15	3840,34	26031,98	$5p_1 - 6d_1$	
10	3806,39	26264,16	$5p_2 - 6d_2$	
7	3305,96	30239,71	$4d_1 - 5f_1$	
1	3304,80	30250,32	$4d_1 - 5f_2$	
6	3299,39	30299,91	$4d_2 - 5f_2$	
3	3276,55	30511,15	$5p_2 - 8s$	
3	3197,02	31270,13	$5p_1 - 7d_2$	
6	3196,29	31277,27	$5p_1 - 7d_1$	

Tabelle I (Fortsetzung).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkungen
1	3178,54	31451,89	$5s - 6p_2$	
5	3172,18	31515,03	$5p_2 - 7d_2$	
2	3171,40	31522,77	$5s - 6p_1$	
1	2956,65	33812,23	$5p_1 - 9s$	
0,5	2935,36	34057,40	$5p_2 - 9s$	
0	2902,64	34441,31	$5p_1 - 8d_2$	
3	2902,26	34445,82	$5p_1 - 8d_1$	
2	2882,15	34686,21	$5p_2 - 8d_2$	
1	2804,69	35644,14	$4d_1 - 6f_2$	
1,5	2782,83	35924,05	$3d_2 - 5p_2$	
0	2763,88	36170,42	$3d_2 - 5p_1$	
1	2758,86	36236,22		
0	2740,97	36472,66		
1	2738,43	36506,48	$5p_1 - 9d_1$	
0	2720,41	36748,35	$5p_2 - 9d_2$	Quarzprismenapparat
0	2709,59	36895,06		
1	2682,84	37262,82		
0	2589,97	38599,01		
1	2575,60	38814,30		
2	2570,72	38887,96	$3d_1 - 5p_1$	
2	2564,45	38983,02	$4d_2 - 7f_2$	
8	2557,94	39082,20	$4p_1 - 5s$	
0	2552,85	39160,09		
7	2502,02	39955,73	$4p_2 - 5s$	
1	2484,63	40235,29	$5s - 7p_1$	Quarzprismenapparat
1	2435,53	41046,35	$4d_1 - 8f$	Quarzprismenapparat
0	2432,48	41097,80	$4d_2 - 8f$	Quarzprismenapparat
	2102,88	47553,83	$4p_1 - 4d_2$	λ_{vac} nach F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 48. S. 239. 1917.
	2100,53	47607,03	$4p_1 - 4d_1$	
	2064,27	48427,79	$4p_2 - 4d_2$	
	2062,57	48483,21	$4s - 4p_2$	
	2026,19	49353,71	$4s - 4p_1$	

Die $(m\,d_1)$-Folge konnte durch die Ritzsche Formel dargestellt werden

$$(m d_1) = \frac{4\,N_{\text{Zn}}}{[m + d_1 + \delta_1 (m d_1)]^2} \qquad \begin{aligned} N_{\text{Zn}} &= 109\,736{,}20 \\ d_1 &= 0{,}053278 \\ \delta_1 &= -\,0{,}503672 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Die Abweichungen der beobachteten Termwerte von den nach dieser Formel berechneten sind die folgenden:

$m =$	5	6	7	8	9
$(m d_1)_{\text{beob.}} - (m d_1)_{\text{ber.}}$	+ 1,03	− 0,48	− 0,21	+ 0,09	0.00

Damit war die Grenze $5\,p_1$ festgelegt und auf Grund der in Tabelle III zusammengestellten Serien alle übrigen Termwerte.

Tabelle II.

Termwerte von Zn II.

m	$= n$	3	4	5	6	7	8	9
$(m\,s)$	n_1		144890,23	56454,42	30393,87	19011,64	13014,23	9468,07
$(m\,p_1)$	$n_{2.2}$		95536,52	43280,30	24931,55	16219,03		
	$\Delta_{2.1}$		873,53	245,08	70,88			
$(m\,p_2)$	$n_{2.1}$		96410,05	43525,38	25002,43			
$(3d_1)$	$3_{3.3}$	82169,02						
	$\Delta_{3.2}$	−2719,06						
$(3d_2)$	$3_{3.2}$	79449,96						
$(m\,d_1)$	$n_{3.3}$		47931,42	26898,19	17248,32	12003,03	8834,48	6773,82
	$\Delta_{3.2}$		50,78	24,20	13,01	7,14	4,51	
$(m\,d_2)$	$n_{3.2}$		47982,20	26922,39	17261,33	12010,17	8838,99	(6777,03)
$(m\,f_1)$	$n_{4.4}$		27628,04	17691,71	12252,08	9001,96	6885,07	
	$\Delta_{4.3}$			−10,61	35,20	−2,78		
$(m\,f_2)$	$n_{4.3}$			17681,10	12287,28	8999,18		
$(m\,f')$	n_5			—	12207,29	8968,12		
p (vgl. Tab. VII) $= 2$		48772,04	27434,28	17557,92	12193,00	8958,12	6858,60	5419,12

Tabelle III.

Die Serien von Zn II.

II. N.-S. $4p_i - m\,s$ $4p_1 = 95536,52$ $4p_2 = 96410,05$ $\Delta\,4p_i = 873,53$

	$m =$	5
	λ_L	2557,94
p_1	ν	39082,20
	$m\,s$	56454,32
	λ_L	2502,02
p_2	ν	39955,73
	$m\,s$	56454,32

II. N.-S. $5p_i - m\,s$ $5p_1 = 43280,30$ $5p_2 = 43525,38$ $\Delta\,5p_i = 245,08$

	$m =$	6	7	8	9
	λ_L	7757,97	4119,38	(bei λ_L 3303,08)1)	2956,65
p_1	ν	12886,43	24268,66	30266,07	33812,23
	$m\,s$	30393,87	19011,64	13014,23	9468,07
	λ_L	7613,02	4078,14	3276,55	2935,36
p_2	ν	13131,78	24514,07	30511.15	34057,40
	$m\,s$	30393,60	19011,31	13014,23	9467,98

H.-S. $4\,s - m\,p_i$ $4\,s = 14489\,a_{33}$

$m =$	4
λ_{Vac}	2026,19
ν	49353,71
$m\,p_1$	95536,52
λ_{Vac}	2062,57
ν	48483.21
$m\,p_2$	96407,02
$\Delta\,4p_i$	870,50

H.-S. $5s - m\,p_i$ $5s = 56454,32$

$m =$	5	6	7
λ_L	7588,61	3171,40	2484,63
ν	13174,02	31522,77	40235.29
$m\,p_1$	43280,30	24931,55	16219,03
λ_L	7732,63	3178,54	
ν	12928,66	31451,89	
$m\,p_2$	43525,66	25002,43	
$\Delta\,m\,p_i$	245,36	70,88	

---

1) Durch Zn-Linie 3302,89 verdeckt.

I. N.-S. $4p_i - m\,d_j$ $4p_1 = 95536{,}52$ $4p_2 = 96410{,}05$ $\Delta\,4p_i = 873{,}53$

	$m =$	4
	λ_{vac}	2100,53
p_1	ν	47607,03
	$m\,d_1$	47929,49
	λ_{vac}	2102,88
p_1	ν	47553,83
	$m\,d_2$	47982,69
	λ_{vac}	2064,93
p_2	ν	48427,79
	$m\,d_2$	47982,26
		$\Delta\,4d_j$

I. N.-S. $5p_i - m\,d_j$ $5p_1 = 43280{,}30$ $5p_2 = 43525{,}38$ $\Delta\,5p_i = 245{,}08$

	$m =$	5	6	7	8	9
	λ_L	6102,54	3840,34	3196,29	2902,26	2738,43
p_1	ν	16382,11	26031,98	31277,27	34445,82	36506,48
	$m\,d_1$	26898,19	17248,32	12003,03	8834,48	6773,82
	λ_L	6111,56	3842,26	3197,02	2902,64	
p_1	ν	16357,91	26018,97	31270,13	34441,31	
	$m\,d_2$	26922,39	17261,33	12010,17	8838,99	
	λ_L	6021,26	3806,39	3172,18	2882,15	2720,41
p_2	ν	16603,24	26264,16	31515,03	34686,21	36748,35
	$m\,d_2$	26922,14	17261,22	12010,35	8839,17	6777,03
	$\Delta\,m\,d_j$	24,20	13,01	7,14	4,51	

B.-S. $4d_i - m\,f_j$ $4d_1 = 47931{,}42$ $4d_2 = 47982{,}20$ $\Delta\,4d_i = 50{,}78$

	$m =$	4	5	6	7	8
	λ_L	4923,98	3305,96	(ber. λ_L 2801,92)[1]	(ber. λ_L 2567,98)[3]	2435,53
d_1	ν	20303,12	30239,71	35679,34	38929,46	41046,35
	$m\,f_1$	27628,30	17691,71	12252,08	9001,96	6885,07
	λ_L		3304,80	2804,69	(ber. λ_L 2567,80)[3]	
d_1	ν		30250,32	35644,14	38932,24	
	$m\,f_2$		17681,10	12287,28	8999,18	
	λ_L	4911,63	3299,39	(ber. λ_L 2800,70)[2]	2564,45	2432,48
d_2	ν	20354,16	30299,91	35694,92	38983,02	41097,80
	$m\,f_2$	27628,04	17682,29	12287,28	8999,18	6884,40
	$\Delta\,m\,f_j$	0	−10,61			0

---

1) Durch Pb-Linie 2801,99 verdeckt.

2) Durch Zn-Linie 2800,80 verdeckt.

3) Durch Zn-Linie 2567,90 verdeckt. Vorhandensein dieser Kombination deuten Starkeffekte an, welche dasselbe Aussehen haben wie die an 2564,45; iner Aufnahme von Hrn. Dr. Schüler entnommen.

B.-S. $5d_i - m\,f_j$ $5d_1 = 26898{,}19$ $5d_2 = 26922{,}39$ $\Delta\, m\, d_i = 24{,}20$

	$m =$	6	7
	λ_L	6825,87	5586,22
d_1	ν	14646,11	17896,23
	$m\,f_1$	12252,08	9001,96
	λ_L	6842,32	5585,21
d_1	ν	14610,91	17899,46
	$m\,f_2$	12287,28	8998,73
	λ_L	6831,21	5577,82
d_2	ν	14634,67	17923,21
	$m\,f_2$	12287,72	8999,18
	$\Delta\, m\, f_i$	+ 35,20	− 2,78

Ü. B.-S. $4f - m\,f'$ $4f = 27628{,}04$

$m =$	6	7
λ_L	6482,98	5357,59
ν	15420,75	18659,92
$m\,f'$	12207,29	8968,12

Kombinationen:

$4p_i - 3d_j$ $4p_1 = 95536{,}52$ $4p_2 = 96410{,}05$

	λ_L	7478,77
p_1	ν	13367,50
	$3d_1$	82169,02
	λ_L	6214,65
p_1	ν	16086,56
	$3d_2$	79449,96
	λ_L	5894,43
p_2	ν	16960,48
	$3d_2$	79449,57

$\Delta\, 3d_j = -2719{,}06$

$3d_j - 5p_i$ $3d_1 = 82169{,}02$ $3d_2 = 79449{,}96$

	λ_L	2570,72
d_1	ν	38887,96
	$5p_1$	43281,06
	λ_L	2763,88
d_2	ν	36170,42
	$5p_1$	43279,54
	λ_L	2782,83
d_2	ν	35924,05
	$5p_2$	43525,91

Der Term $3\,d_j$ gehört nicht zur $(m\,d_j)$-Folge. Er nimmt eine gesonderte Stellung ein, was deutlich in Tabelle VII zum Ausdruck kommt, wo die effektiven Quanten- und Kernladungszahlen der Terme aufgeführt werden. Nach einer durch Herrn Prof. Paschen freundlichst zur Verfügung gestellten Mitteilung von Herrn Prof. N. Bohr entspricht ihm eine 3_3-Bahn, analog der 3_3-Bahn bei Cu, welcher der Termwert $3d_2 = 49063{,}83$ entspricht.

Es ist zu beachten, daß bei der $(m\,f)$-Folge, welche der Ritzschen Formel nicht folgt, neben der anomalen Größe der Aufspaltungen noch ein Vorzeichenwechsel dieser Aufspaltungen eintritt, was bisher noch bei keiner Termfolge festgestellt wurde.

Tabelle IV.

Das erste Funkenspektrum Cd II des Cadmiums.

Wellenlängen nach internationalen Einheiten (gegen Neon und gegen die auf internationale Einheiten umgerechneten Wellenlängen von Cd I nach Paschen-Götze gemessen).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkungen
3	8066,99	12392,80	$6s - 6p_1$	
1	7664,74	13043,18		
6	7284,38	13724,24	$6d_1 - 6f_1$	
0	7275,75	13740,50	$6d_1 - 6f_2$	
5	7237,01	13814,06	$6d_2 - 6f_2$	
0	6817,98	14663,06	$7p_1 - 10s$	
7	6759,26	14790,45	$6p_1 - 6d_2$	
15	6725,83	14863,96	$6p_1 - 6d_1$	
3	6567,73	15221,77		
10	6464,98	15463,70	$6p_2 - 6d_2$	
10	6359,93	15719,12	$4f_1 - 6f'$	
9	6354,72	15732,00	$4f_2 - 6f'$	
3	5880,19	17001,54	$6d_1 - 7f_1$	
2,5	5843,25	17109,03	$6d_2 - 7f_2$	
10	5381,82	18575,93	$5d_1 - 4f_2$	λ_L nach unveröffentl. Messungen von Hrn. Professor Paschen.
30	5378,12	18588,70	$5d_1 - 4f_1$	
25	5337,49	18730,20	$5d_2 - 4f_2$	
8	5271,57	18964,43	$4f_1 - 7f'$	
7	5267,96	18977,42	$4f_2 - 7f'$	
6	5025,52	19892,90		
10	4881,73	20478,83		
4	4744,72	21070,20	$4f_1 - 8f'$	
3	4741,78	21083,26	$4f_2 - 8f'$	
10	4412,31	22657,49	$6p_1 - 8s$	Messung durch I Geist von 4415,66 gestört
8	4285,07	23330,31	$6p_2 - 8s$	
6	4141,59	24138,56	$6p_1 - 7d_2$	
15.	4134,78	24178,30	$6p_1 - 7d_1$	
10	4029,08	24812,54	$6p_2 - 7d_2$	
20	3535,67	28275,11		Messung nach Eder u. Valenta Kayser V. Zeemantyp: $p_1\,d_2$
8	3524,07	28368,23	$6p_1 - 9s$	
15	3495,36	28601,17		
6	3483,04	28702,39	$5d_1 - 5f$	
6	3464,35	28857,20	$5d_2 - 5f$	
6	3442,34	29041,74	$6p_2 - 9s$	
4	3420,14	29230,19	$6p_1 - 8d_2$	
10	3417,40	29253,62	$6p_1 - 8d_1$	
3	3402,17	29384,63	$6s - 7p_2$	
4	3388,85	29500,10	$6s - 7p_1$	
8	3343,15	29903,32	$6p_2 - 8d_2$	
25	3250,30	30757,58		Messung nach Eder u. Valenta Kayser V. Zeemantyp: $p_2\,d_2$
4	3146,78	31769,33	$6p_1 - 10s$	

Tabelle IV (Fortsetzung).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkungen
1	3112,21	32122,22		
1	3107,85	32167,27		
2	3106,71	32179,07		
2	3104,57	32201,24		
1	3093,77	32313,73	$6p_1 - 9d_2$	
8	3092,34	32328,67	$6p_1 - 9d_1$	
2	3081,58	32441,52	$6p_2 - 10s$	
3	3074,74	32513,66		
1	3060,29	32667,14		
1	3057,51	32696,94		mit Fe 3057,45 zusammenfallend
1	3056,41	32708,71		
0	3053,99	32734,62		
6	3030,67	32986,42	$6p_2 - 9d_2$	
0*d*	3027,86	33017,03		
0*d*	3027,21	33024,12		
0	3016,09	33145,84		
2	2960,83	33764,50		
2	2943,89	33958,74	$6p_1 - 11s$	
1	2934,15	34071,43		
2*d*	2931,14	34106,41		Mit I Geist v. 2929,29 zusammenfallend
9	2929,29	34128,07	$5d_1 - 6f_1$	
3	2927,90	34144,25	$5d_1 - 6f_2$	
1	2926,93	34155,57		
1	2919,13	34246,81		
8,5	2914,69	34298,96	$5d_2 - 6f_2$	
4	2911,64	34334,88	$6p_1 - 10d_1$	
1	2893,76	34546,98		Eder u. Valenta (3) 2893,71
0	2893,28	34552,70		
1	2886,60	34632,75	$6p_2 - 11s$	
3	2856,45	34998,20	$6p_2 - 10d_2$	
1	2819,89	35451,94	$6p_1 - 12s$	
1	2809,01	35589,34		
1	2798,99	35716,71	$6p_1 - 11d_1$	
1	2798,14	35727,56		
0	2767,49	36123,12	$6p_2 - 12s$	
10	2748,58	36371,70	$5p_1 - 6s$	
1	2687,69	37195,60		
1	2685,08	37231,75		
0*d*	2675,36	37367,11		
1*d*	2674,74	37375,77		
3	2672,68	37404,57	$5d_1 - 7f_1$	
0	2670,21	37439,16	$5d_1 - 7f_2$	Quarzprismenapparat
2	2659,29	37592,85	$5d_2 - 7f_2$	
0	2654,27	37663,93	$6s - 8p_2$	
1	2650,44	37718,34	$6s - 8p_1$	
0	2646,84	37769,63		
2	2645,86	37783,62		
2	2640,69	37857,57		
0	2636,29	37920,87		

Tabelle IV (Fortsetzung).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkungen
1	2633,63	37959,17		
0	2633,20	37965,36		
1	2630,63	38002,44		
0	2630,22	38008,36		
1	2626,11	38067,83		
0	2617,87	38187,61		
0	2617,13	38198,41		
0	2616,02	38214,61		
0	2614,96	38230,10		
0	2613,12	38257,01		
1	2612,19	38270,63		
0	2611,81	38276,20		
0	2601,48	38428,13		
0	2600,79	38438,32		
0	2600,32	38445,27		
2	2596,13	38507,30		
2	2588,51	38620,78		
2	2586,43	38651,82		
8	2573,03	38853,06	$5p_2 - 6s$	
0	2564,02	38989,54		
3	2552,01	39172,98		
1	2509,04	39843,81		
	2321,15	43068,92	$5p_1 - 5d_2$	Nach Kayser Bd. V
	2312,87	43223,05	$5p_1 - 5d_1$	
	2265,06	44135,30	$5s - 5p_2$	
	2194,60	45552,07	$5p_2 - 5d_2$	
	2144,39	46618,52	$5s - 5p_1$	

Die $(m\,d_1)$-Folge war durch folgende Ritzsche Formel darzustellen

$$(m d_1) = \frac{4 N_{\mathrm{Cd}}}{[m + d_1 + \delta_1 \cdot (m d_1)]^2} \qquad \begin{aligned} N_{\mathrm{Cd}} &= 109736{,}58 \\ d_1 &= 0{,}12746 \\ \delta_1 &= -1{,}06190 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

wobei die so berechneten Termwerte von den beobachteten die Abweichungen zeigen

$m =$	6	7	8	9	10	11
$(m d_1)_{\text{beob.}} - (m d_1)_{\text{ber.}}$	12,7	1,53	0,23	0,96	0,78	0,56

So war der Term $6p_1$ festgelegt.

Die $(m\,f')$-Folge ergab unter der Annahme, daß sie der Ritzschen Formel folgt, den Termwert $4f_1$

$$(m f') = \frac{4 N_{\mathrm{Cd}}}{[m + f' + \varphi' \cdot (m f')]^2} \qquad \begin{aligned} N_{\mathrm{Cd}} &= 109736{,}58 \\ f' &= -0{,}00855 \\ \varphi' &= 0{,}91418 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Durch die beobachteten Kombinationen konnten diese unabhängig voneinander berechneten Termwerte in Zusammenhang gebracht werden, wobei sich eine Abweichung von $1{,}37^{-1}$ cm ergab.

Tabelle V.

Termwerte von Cd II.

$m =$	$n =$	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$(m\,s)$	n_1		136376,59	53386,37	—	18335,49	12624,31	9223,21	7033,80	5540,60
$(m\,p_1)$	$n_{2.2}$		89758,07	40992,54	23886,27	15668,03				
	$\Delta_{2.1}$		2483,22	673,26	115,47	54,41				
$(m\,p_2)$	$n_{2.1}$		92241,29	41665,80	24001,74	15722,44				
$(m\,d_1)$	$n_{3.3}$		46531,04	26128,58	16814,24	11738,92	8663,87	6657,66	5275,83	
	$\Delta_{3.2}$		154,27	73,51	39,74	23,43	14,94	9,94		
$(m\,d_2)$	$n_{3.2}$		46685,31	26202,09	16853,98	11762,35	8678,81	6667,60		
$(m\,f_1)$	$n_{4.4}$	27942,34	17828,65	12402,97	9126,47					
	$\Delta_{4.3}$	12,77		−16,18	−34,01					
$(m\,f_2)$	$n_{4.3}$	27955,11		12386,79	9092,46					
$(m\,f')$	n_3		—	12223,22	8977,91	6872,14				
p (vgl. Tab. VIII) = 2		27434,28	17557,92	12193,00	8958,12	6858,60	5419,12	4389,58	3627,68	3048,24

Tabelle VI.

Die Serien von Cd II.

II. N.-S. $5p_i - m\,s$ $5p_1 = 89758{,}07$ $5p_2 = 92241{,}29$ $\Delta\,5p_i = 2483{,}22$

	m =	6
	λ_L	2748,58
p_1	ν	36371,70
	$m\,s$	53386,37
	λ_L	2573,03
p_2	ν	38853,06
	$m\,s$	53388,23

II. N.-S. $6p_i - m\,s$ $6p_1 = 40992{,}54$ $6p_2 = 41665{,}80$ $\Delta\,6p_i = 673{,}26$

	m =	8	9	10	11	12
	λ_L	4412,31	3524,07	3146,78	2943,89	2819,89
p_1	ν	22657,49	28368,23	31769,33	33958,74	35451,94
	$m\,s$	18335,05	12624,31	9223,21	7033,80	5540,60
	λ_L	4285,07	3442,34	3081,58	2886,60	2767,49
p_2	ν	23330,31	29041,74	32441,52	34632,75	36123,12
	$m\,s$	18335,49	12624,06	9224,28	7033,05	5542,68

II. N.-S. $7p_i - m\,s$ $7p_1 = 23886{,}27$ $7p_2 = 24001{,}74$ $\Delta\,7p_i = 115{,}47$

	m	10
	λ_L	6817,98
p_1	ν	14663,06
	$m\,s$	9223,21
	λ_L	—
p_2	ν	—
	$m\,s$	—

H.-S. $5s - m\,p_i$ $5s = 136376{,}59$

m =	5
λ_L	2144,39
ν	46618,52
$m\,p_1$	89758,07
λ_L	2265,06
ν	44135,30
$m\,p_2$	92241,29
$\Delta\,m\,p_i$	2483,22

H.-S. $6s - m\,p_i$ $6s = 53386{,}37$

m =	6	7	8
λ_L	8066,99	3388,85	2650,44
ν	12392,80	29500,10	37718,34
$m\,p_1$	40993,57	23886,27	15668,03
λ_L	(ber. λ_L 8530,37)	3402,17	2654,27
ν	11720,11	29384,63	37663,93
$m\,p_2$	41666,26	24001,74	15722,44
$\Delta\,m\,p_i$	672,69	115,47	54,41

I. N.-S. $5p_i - m\,d_j$ $5p_1 = 89758{,}07$ $5p_2 = 92241{,}29$ $\Delta\,5p_i = 2483{,}22$

	$m =$	5
	λ_L	2312,87
p_1	ν	43223,05
	$m\,d_1$	46535,02
	λ_L	2321,15
p_1	ν	43068,92
	$m\,d_2$	46689,15
	λ_L	2194,60
p_2	ν	45552,07
	$m\,d_2$	46689,22
	$\Delta\,m\,d_j$	154,13

I. N.-S. $6p_i - m\,d_j$ $6p_1 = 40992{,}54$ $6p_2 = 41665{,}80$ $\Delta\,6p_i = 67$

	$m =$	6	7	8	9	10	11
	λ_L	6725,83	4134,78	3417,40	3092,34	2911,64	2798,
p_1	ν	14863,96	24178,30	29253,62	32328,67	34334,88	35716,7
	$m\,d_1$	26128,58	16814,24	11738,92	8663,87	6657,66	5275,
	λ_L	6759,26	4141,59	3420,14	3093,77		
p_1	ν	14790,45	24138,56	29230,19	32313,73		
	$m\,d_2$	26202,09	16853,98	11762,35	8678,81		
	λ_L	6464,98	4029,08	3343,15	3030,67	2856,45	
p_2	ν	15463,70	24812,54	29903,32	32986,42	34998,20	
	$m\,d_2$	26202,10	16853,26	11762,48	8679,38	6667,60	
	$\Delta\,m\,d_j$	73,51	39,74	23,43	14,94	9,94	

B.-S. $5d_i - m\,f_j$ $5d_1 = 46531{,}04$ $5d_2 = 46685{,}31$ $\Delta\,5d_i = 154{,}27$

	$m =$	4	5	6	7
	λ_L	5378,12	3483,04	2929,29	2672,68
d_1	ν	18588,70	28702,39	34128,07	37404,57
	$m\,f_1$	27942,34	17828,65	12402,97	9126,47
	λ_L	5381,82		2927,90	2670,21
d_1	ν	18575,93		34144,25	37439,16
	$m\,f_2$	27955,11		12386,79	9091,88
	λ_L	5337,49	3464,35	2914,69	2659,29
d_2	ν	18730,20	28857,20	34298,96	37592,85
	$m\,f_2$	27955,11	17828,11	12386,35	9092,46
	$\Delta\,m\,f\,j$	12,77	0	−16,18	−34,01

B.-S. $6d_i - m\,f_j$ $6d_1 = 26128{,}58$ $6d_2 = 26202{,}09$ $\Delta\,6d_i = 73{,}51$

	$m =$	6	7
	λ_L	7284,38	5880,19
d_1	ν	13724,24	17001,54
	$m\,f_1$	12404,34	9127,04
	λ_L	7275,75	
d_1	ν	13740,50	
	$m\,f_2$	12388,08	
	λ_L	7237,01	5843,25
d_2	ν	13814,06	17109,03
	$m\,f_2$	12388,03	9093,06
	$\Delta\,m\,f_j$	−16,26	−33,98

Ü. B.-S. $4 f_i - m f'$ $4 f_1 = 27942{,}34$ $4 f_2 = 27955{,}11$ $\Delta\, 4 f_i = 12{,}77$

	$m =$	6	7	8
	λ_L	6359,93	5271,57	4744,72
f_1	ν	15719,12	18964,43	21070,20
	$m f'$	12223,22	8977,91	6872,14
	λ_L	6354,72	5267,96	4741,78
f_2	ν	15732,00	18977,42	21083,26
	$m f'$	12223,11	8977,69	6871,85

$7 p_i$ weist eine anomal kleine Aufspaltung auf. Da jedoch in dem in Frage stehenden Gebiet 3400 bis 3430 keine weiteren Linien als Funkenlinien anzusprechen sind, mußte 3402,17 als $s\, p_2$-Kombination aufgefaßt werden. Der Wert von $7 p_1$ konnte durch die Kombination $7 p_1 - 10 s : 6817{,}98$ gestützt werden.

Die $(m f)$-Folge folgt der Ritzschen Formel nicht und zeigt anomal große Aufspaltungen; die zugehörigen Glieder der Bergmannserie sind gegenüber $5 d_i - 5 f_j$ verstärkt.

Nicht eingeordnet wurden die starken Linien 3535,7 und 3250,3, deren Zeemaneffekte Zugehörigkeit zur I N.-S. erweisen. Man möchte versucht sein, an einen Term analog dem $3 d_j$-Term des Zn II zu denken; er würde die Größe haben 61483; doch konnten keine diese Vermutung bestätigende Kombinationen gefunden werden.

In den Tabellen VII und VIII sind folgende, für die theoretische Deutung der Spektren wichtige Größen zusammengestellt:

Zu jedem Termwert aus den Tabellen II und V wurde die effektive Quantenzahl n^* und die effektive Kernladungszahl p^* berechnet, welche Größen durch die Ausdrücke definiert sind:

$$\text{Termwert} = \frac{p^2 N}{n^{*2}}; \qquad \text{Termwert} = \frac{p^{*2} N}{n^2},$$

wobei N die Rydbergkonstante,
n die Bohrsche Hauptquantenzahl,
p die Art des Spektrums charakterisiert:
$p = 1$ Bogenspektrum,
$p = 2$ erstes Funkenspektrum.
Δ bedeutet den Termdefekt $= n - n^*$
δ die Differenz der effektiven Quantenzahlen.

Tabelle VII für Zn II.

$m =$	3	4	5	6	7	8	9
n^*		1,741	2,788	3,800	4,805	5,808	6,809
p^* $(m\,s)$		4,596	3,586	3,158	2,914	2,755	2,644
Δ		2,259	2,212	2,200	2,195	2,192	2,191
n^*		2,143	3,185	4,196	5,202		
p^* $(m\,p_1)$		3,732	3,140	2,860	2,691		
Δ		1,857	1,815	1,804	1,798		
n^*		2,134	3,176	4,190			
p^* $(m\,p_2)$		3,749	3,149	2,864			
Δ		1,866	1,824	1,810			
δ		0,009	0,009	0,006			
n^*	2,311						
p^* $(3d_1)$	2,596						
Δ	0,689						
n^*	2,350						
p^* $(3d_2)$	2,553						
Δ	0,650						
δ	− 0,039						
n^*		3,026	4,040	5,045	6,047	7,049	8,050
p^* $(m\,d_1)$		2,644	2,475	2,379	2,315	2,270	2,236
Δ		0,974	0,960	0,955	0,953	0,951	0,950
n^*		3,025	4,038	5,043	6,045	7,047	
p^* $(m\,d_2)$		2,645	2,476	2,380	2,316	2,270	
Δ		0,975	0,962	0,957	0,955	0,953	
δ		0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	
n^*		3,986	4,981	5,985	6,983	7,985	
p^* $(m\,f_1)$		2,0071	2,0076	2,0048	2,0049	2,0039	
Δ		0,014	0,019	0,015	0,017	0,015	
n^*			4,983	5,977	6,984		
p^* $(m\,f_2)$			2,0070	2,0106	2,0046		
Δ			0,017	0,023	0,016		
δ			− 0,002	+ 0,008	− 0,001		
n^*				5,9965	6,9961		
p^* $m\,f'$				2,0012	2,0011		

Tabelle VIII für Cd II.

$m =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n^*			1,794	2,867		4,893	5,897	6,899	7,900	8,901
$p^*(m\,s)$			5,574	4,185		3,270	3,053	2,899	2,785	2,696
Δ			3,206	3,133		3,107	3,103	3,101	3,100	3,099
n^*			2,211	3,272	4,287	5,293				
$p^*(m p_1)$			4,522	3,667	3,266	3,023				
Δ			2,789	2,728	2,713	2,707				
n^*			2,181	3,246	4,276	5,284				
$p^*(m p_2)$			4,584	3,697	3,274	3,028				
Δ			2,819	2,754	2,724	2,716				
δ			0,030	0,026	0,011	0,009				
n^*			3,071	4,099	5,109	6,115	7,118	8,120	9,121	
$p^*(m\,d_1)$			3,256	2,928	2,740	2,617	2,529	2,463	2,412	
Δ			1,929	1,901	1,891	1,885	1,882	1,880	1,879	
n^*			3,066	4,093	5,103	6,109	7,112	8,114		
$p^*(m\,d_2)$			3,261	2,932	2,743	2,619	2,531	2,465		
Δ			1,934	1,907	1,897	1,891	1,888	1,886		
δ			0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006		
n^*		3,963	4,962	5,9490	6,9351					
$p^*(m\,f_1)$		2,0184	2,015	2,0172	2,0187					
Δ		0,037	0,038	0,0510	0,0649					
n^*		3,9625		5,9529	6,9481					
$p^*(m\,f_2)$		2,0189		2,0158	2,0149					
Δ		0,0375		0,0471	0,0519					
δ				−0,0039	−0,0130					
n^*				5,993	6,992	7,992				
$p^*(m\,f')$				2,002	2,002	2,002				
Δ				0,007	0,008	0,008				

Die Zuordnung der Hauptquantenzahlen n zu den Termwerten geschah nach den Richtlinien, die N. Bohr in seiner Arbeit im Kayser-Heft[1]) gegeben hat. Vorausgesagt wurde dort ein Eindringen der p-Bahnen. Aus den Tabellen VII und VIII können wir schließen, daß auch die d-Bahnen eindringen. Die Tabellen sind so angeordnet, daß die Termwerte von Zn mit denen von Cd und die daraus berechneten Größen n^*, p^*, Δ leicht verglichen werden können.

Ich schließe diese Arbeit, indem ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Paschen meinen besten Dank ganz ergebenst ausspreche für sein mich in jeder Richtung förderndes Interesse. Herrn Dr. Schüler, welcher durch die Ausbildung des Leuchtphänomens die Vorbedingung für den Erfolg geschaffen hat, sei an dieser Stelle auch vielmals gedankt.

---

1) N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 269. 1923.

(Eingegangen 30. August 1924.)

4. *Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld II.*

Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten normaler Atome unter magnetischer Kraftwirkung;

von Walther Gerlach.

(Hierzu Tafel IV und V.)

Inhaltsübersicht: § 1. Das Prinzip der neuen Versuchsanordnung. — § 2. Die Einzelteile der Apparatur. — § 3. Das Verdampfungsöfchen. — § 4 Die Apparatur. — § 5. Evakuierung und Vakuumkontrolle — § 6. Die Entwicklung der Niederschläge. — § 7. Beispiel einer Versuchsausführung. — § 8. Absolute Bestimmung des Bohrschen Magnetons. — § 9. Magnetische Atommomentbestimmungen. a) Kupfer, Silber, Gold; b) Thallium; c) Zinn; d) Blei; e) Antimon und Wismut; f) Nickel; g) Eisen. — § 10. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Vor einiger Zeit wurde in diesen Annalen über die Messung des magnetischen Moments des normalen Silberatoms berichtet.[1]) Es ließ sich ferner zeigen, daß das Verhalten normaler ungestörter Silberatome unter magnetischer Kraftwirkung gerade solcher Art ist, wie es die Quantentheorie in der sogenannten *räumlichen Quantelung* oder *Richtungsquantelung*[2]) fordert. Im folgenden soll über die Fortführung der Untersuchungen und ihre Ausdehnung auf eine Anzahl von anderen Elementen[1]) berichtet, sowie eine eingehende Darstellung des Ausbaus der in der ersten Mitteilung beschriebenen Atomstrahlmethodik vorgelegt werden, da der Verfasser glaubt, daß mit der jetzigen Methode unschwer auch von anderer Seite solche Versuche ausgeführt werden können.

---

[1]) W. **Gerlach** u. O. **Stern**, Ann. d. Phys. 74. S. 673. 1924; im folg. zit. a. a. O. I.

[2]) Die Theorie der Richtungsquantelung wurde fast gleichzeitig von P. **Debye** (Gött. Nachr. Juni 1916 und von A. **Sommerfeld** (Phys. Zeitschr. 17. S. 491. 1916) zur modellmäßigen quantentheoretischen Deutung des Zeemaneffekts erdacht. A. **Sommerfeld** führte sie zu einer allgemeinen Theorie der räumlichen Quantelung durch, die er erstmalig Phys. Zeitschr. 17. S. 491. 1916 auch anschaulich darstellte. Für die Realität der **Sommerfeldschen** Konstruktionen sprechen die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen.

§ 1. Das Prinzip der neuen Versuchsanordnung.

Fig. 1 erläutert schematisch die schon a. a. O. I gegebene Versuchsanordnung. Ein Öfchen O mit der Öffnung O' stellt die Strahlungsquelle der Atomstrahlen dar. Von den aus O' infolge der Temperaturbewegung der Atome im Dampfraum innerhalb O herausfliegenden Atomen wird durch zwei Spaltblenden S_1 S_2 ein sehr enger Strahl ausgesondert, in welchem also praktisch nur parallel fliegende Atome vorhanden sind. Der Atomstrahl fliegt hinter S_2 durch ein inhomogenes magnetisches Feld zwischen den Polschuhen PP eines Elektromagneten. Die Inhomogenität des Feldes und das Feld selbst sind parallel und beide senkrecht zur Atomstrahlbahn gerichtet. Am Ende des Feldraumes befindet sich ein Plättchen A zum Auffangen des Atomstrahls. Die ganze Anordnung ist in ein evakuierbares Gefäß eingeschlossen.

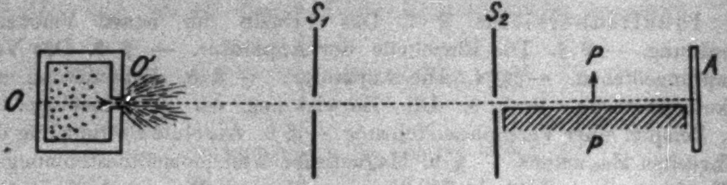


Fig. 1.

Wie in der genannten ersten Abhandlung näher ausgeführt, liegen die Einzelschwierigkeiten des Versuchs in der Justierung der geraden Atomstrahlbahn, in der Konstruktion der Öfchen und in der Auffangung, Erhaltung und Sichtbarmachung des sehr dünnen Niederschlags auf dem Auffangeplättchen A. Während die erste Schwierigkeit, die Justierung des Strahlengangs, durch eine völlige Umkonstruktion der ganzen Versuchsanordnung vollständig beseitigt wurde, wuchsen die beiden anderen Schwierigkeiten bei Übergang zu andern Elementen (als Silber, a. a. O. I) bedeutend an und konnten noch nicht für alle Elemente überwunden werden.

---

[1] W. Gerlach u. A. C. Cilliers, Zeitschr. f. Phys. **26**. S. 126. 1924. In dieser vorläufigen Mitteilung sind einige Resultate kurz mitgeteilt. Sämtliche Versuche wurden neuerlich mit besserer Anordnung wiederholt; hierüber s. u. im Text im folg. zit. a. a. O. II.

Bei der neuen Apparatur wurde an zwei Punkten, die stets wieder als wesentlich erkannt wurden, festgehalten: Die Polschuhe werden in das Vakuum eingeführt und der Verdampfungs- (Öfchen-) Raum ist vom Laufraum der Atomstrahlen (vom Blendenspalt S_1 gerechnet) vollständig getrennt, bis auf die enge Öffnung des Spaltes S_1 selbst, durch welche der Atomstrahl aus dem Verdampfungsraum in den Laufraum übertritt; beide Räume werden getrennt evakuiert.

Da sich ferner gezeigt hatte, daß Schrauben beliebig kleinen Gewindes und Schlittenführungen auch im Hochvakuum *ohne* besondere Vorsichtsmaßregeln (Evakuierungsschlitze o. dgl.) verwendbar sind, wurde von ihnen jetzt unbedenklich weitgehender Gebrauch gemacht.

Folgende 6 Gesichtspunkte waren für die Neukonstruktion der Apparatur grundlegend:

1. Die Justierung der Spaltblenden und damit der Atomstrahlbahn im Magnetfeld mußte vereinfacht werden, zuverlässig ausführbar sein und beliebig lange Zeit erhalten bleiben.

2. Die Justierung der durch die Spaltblenden gegebenen Bahn auf die Mitte des Loches des Öfchens sollte so möglich sein, daß ohne Änderung am Zusammenbau der wesentlichen Teile Auswechselungen und Neufüllungen des Ofchens möglich sind.

3. Die gerade Laufstrecke des Atomstrahls von O bis A (Fig. 1), darf, einmal justiert, sich nicht mehr ändern, vor allem nicht mit dem die Apparatur zur Evakuierung nach außen abschließenden Glasapparat in Verbindung stehen, da erfahrungsgemäß Verschiebungen dieses Teiles nicht vermeidbar sind.

4. Reinigung der Spalte, Nachmessung ihrer Weite, Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen der ganzen Apparatur muß möglich sein, ohne daß nachher die Justierung verändert ist.

5. Es soll die Möglichkeit zur Temperaturmessung des Ofchens und einer Kontrolle der Verdampfungsgeschwindigkeit vorhanden sein.

6. Das Auffangeplättchen soll mit flüssiger Luft kühlbar sein, damit auch solche Substanzen, welche nur an gekühlten Flächen haften bleiben, untersucht werden können.

§ 2. Die Einzelteile der Apparatur.

Das Hauptstück ist die *Schneide*. Wie a. a. O. I besteht der eine Polschuh des Magneten aus einer Schneide (Fig. 2).[1] Diese Eisenschneide — bei 2 Apparaten 30 mm bzw. 47 mm lang mit einem Winkel von 90 bzw. 60° — erhält eine Verlängerung aus Messing von der (etwa) 1,6-fachen Länge der Eisenlänge. Beide Teile werden zuerst hart verlötet und dann bearbeitet, schließlich geschliffen, so daß ein vollständig gerades Stück entsteht. Die Schneidehöhe beträgt ungefähr 7 mm. Unmittelbar an der Schweißstelle Eisen-Messing wird eine Vertiefung in die Schneide eingefräst und eine zweite solche im Messingteil, so weit entfernt von der Schweißstelle, als die Eisenschneide lang ist. In diesen Einschnitten werden die Spaltblenden befestigt.

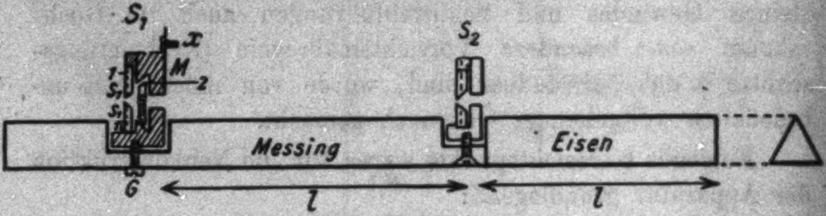
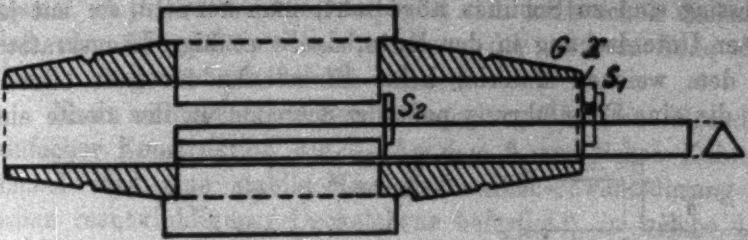


Fig. 2.

Die *Spalte* sind nach Art der Spektrometerspalte gebaut. Die Messingbacken (etwa $2^1/_2 \times 3^1/_2$ mm groß) sind scharfkantig abgeschliffen. Der erste Spalt S_1 ist so gestellt, daß die ebene Spaltfläche zum Öfchen zugerichtet ist: ein solcher Spalt wächst durch die sich ansetzenden Metallkriställchen nicht so leicht zu. S_1 besteht aus 2 hintereinander liegenden Spalten, deren einer von oben nach unten bewegliche Backen hat um die Breite des Atomstrahls zu begrenzen, deren anderer (in der Figur) von vorn nach hinten bewegliche Backen hat, um die Ausdehnung des Strahls senkrecht zur Zeichenebene zu begrenzen. Der Messingklotz *M*, zentrisch durchbohrt, hat hierzu eine Schwalbenschwanzführung 1 mit den Spaltbacken $s_1 s_1$ und eine gleichartige 2 mit den Backen s_2. *G* ist ein Gewinde, welches *M* in der Schneide hält (Fig. 2). S_2 ist genau so gebaut, nur fällt für die Längsbegrenzung s_2 weg. Gelegentlich wird sie durch aufgelegte Folie hergestellt.

---

[1] Photographien der Einzelteile vgl. Fig. Nr. 11.



Natürliche Größe des kleinen Apparates.
Fig. 3.

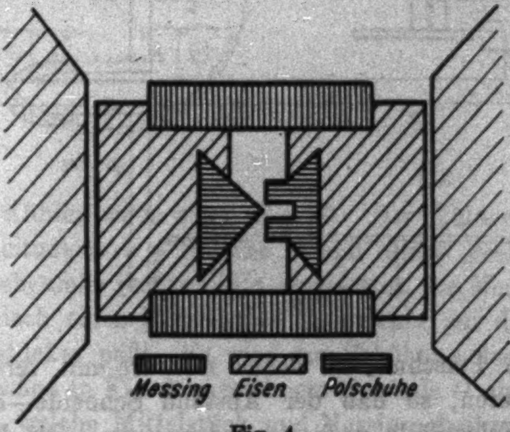


Fig. 4.

Die Schneide paßt in eine eiserne Schwalbenschwanzführung, welche in dem die ganze Apparatur zusammenhaltenden Mittelstück eingelötet[1]) ist. Dieses Mittelstück ist aus einem 22 mm Vierkantmessing gearbeitet, Längsschnitt Fig. 3,

---

[1] Zinn-Bleilot mit 70 Proz. Zinn, sorgfältige Reinigung des Eisens, vorherige Verzinnung und sehr gutes Lötwasser erforderlich. Einlöten unter starkem mechanischem Druck. Sonst halten die großen Lötfugen nicht dicht.

Querschnitt Fig. 4. Es ist auf der ganzen Länge mit einer rechtwinkligen Durchbohrung versehen. Die beiden Eisenführungen sind entweder rechtwinklig (wie in der Figur gezeichnet) oder abgeschrägt eingesetzt. Die Enden des Vierkantmessing sind zu Schliffen abgedreht, man versieht sie mit je einer Unterdrehung in der Mitte, damit etwaige Längskratzer in dem weichen Material keine Einlaßbahn für Luft bilden. In die eine Eisenführung paßt die Schneide, in die zweite ein spaltförmiger Polschuh, in denen mehrere mit verschiedener Höhe existieren, so daß der Abstand Schneide—Spalt und damit das Feldgefälle variiert werden kann. Die Führungen gehen ziemlich streng. In Fig. 3 ist gezeichnet, wie die Schneide mit den Spalten in dem Mittelstück sitzt. Bei *s* (vgl. auch Fig. 2) ist der erste Spalt und damit die ganze Schneide durch eine Schraube am Mittelstück angeschraubt, *und damit alles starr verbunden.*

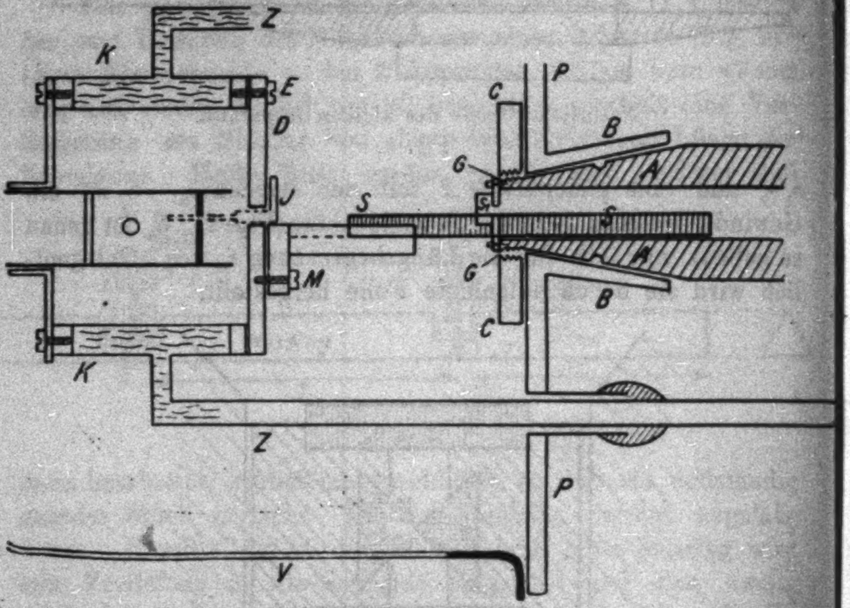


Fig. 5.

Die starre Verbindung wird nun auch auf die Verbindung von Schneide und Ofenloch übertragen. Das Öfchen sitzt selbst in einem Kühler, an dem es auch befestigt ist; es genügt also, die Schneide mit dem Deckel des Kühlers zu verbinden, so daß die durch die beiden Blenden gegebene Gerade durch die Mitte eines Loches im Kühlerdeckel hindurchgeht und dann besonders Kühlerdeckelloch und Öfchenloch auf einmal zu justieren. Dies empfiehlt sich auch schon deshalb, daß ohne Eingriff in die Justierung der anderen Teile die Öfchen ausgewechselt werden können.

Nach mehreren Zwischenstufen gelangte man zu folgender einfacher Konstruktion Fig. 5. An dem 5 mm dicken Kühlerdeckel wird eine stabile Messingschwalbenschwanzführung M *genau* rechtwinklig zur Deckelebene befestigt[1]), in welche das über den ersten Spalt s_1 der Schneide S hinausstehende Stück (Fig. 2) paßt, derart, daß die Kante der Schneide auf die Mitte des Kühlerloches zeigt (Fig. 6). Der Kühler K ist mit seinen Zuleitungen $z\,z$ in eine 6 mm dicke große Messingscheibe P ebenfalls rechtwinklig eingekittet, die Messingscheibe trägt zentrisch einen Metallkonus B, welcher auf den Schliff A des Mittelstückes paßt. Es wird zur Erhöhung der Festigkeit über das schon in Fig. 3 gezeichnete Gewinde G eine Mutter C geschraubt, welche Mittelstück und Messingscheibe zusammenhalten und mit einer Schraube E der Kühlerdeckel D an dem Kühler selbst befestigt, so daß auch eine Drehung des Konus nicht mehr möglich ist.

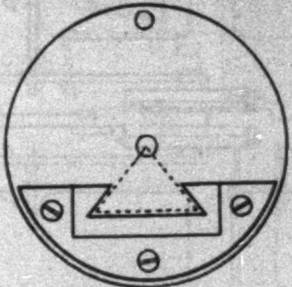


Fig. 6.

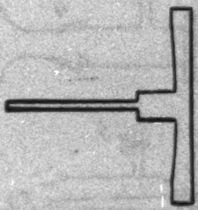


Fig. 7.

Das Öfchen O (vgl. § 3) wird auf der andern Seite des Kühlers so angeschraubt, daß seine 1,2-mm-Öffnung konzentrisch zur 2,4-mm-Öffnung im Kühlerdeckel liegt. Das erreicht man leicht durch einen Justierstift der Form Fig. 7, welcher in das Öfchenloch eingreift und durch das Kühlerloch gesteckt wird (in Fig. 5 punktiert gezeichnet *J*).

---

[1]) Nicht zu kleine Gewinde nehmen, weil der unvermeidliche Quecksilberdampf das Messing angreift. Die Schrauben müssen gelegentlich erneuert werden.

Es seien noch einige Maße gegeben: *Kühler*, Länge 40 mm, innere Weite 24, äußere Weite 32 mm. *P* Durchmesser 95 mm. Entfernung *CD* 25—30 mm. Glasglocke innen etwa 75 mm.

Die große Metallplatte *P* stellt den einen Teil eines *Planschliffs* dar, über ihn wird eine mit Ansätzen versehene

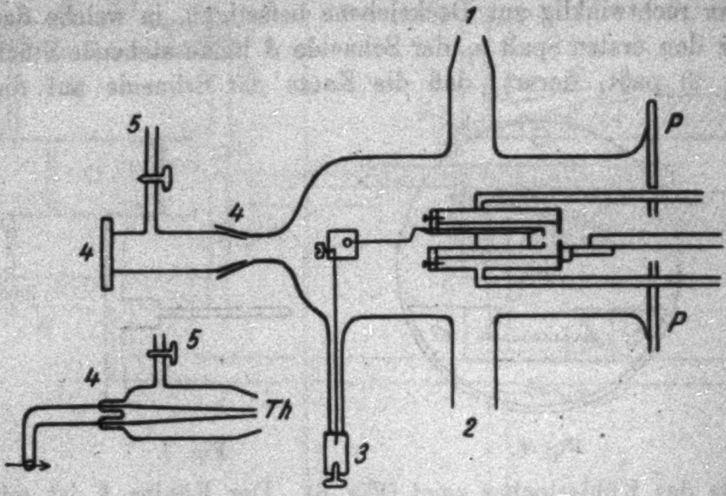


Fig. 8.

Glasglocke gesetzt. Die Messingplatte ist fein gedreht, *nicht* geschliffen, die Fettdichtung hält so besser. Der Abschluß dieses Planschliffs hielt, obwohl die Auflageflächen stellenweise nur 2 mm breit waren, immer — oft tagelang — vollkommen dicht. Allerdings muß man ein gutes, sehr zähes Gummifett verwenden, von dem man verschiedene Sorten mit verschiedener Zähigkeit (variiert durch Paraffinzusatz) für die verschiedenen Jahreszeiten hat. Die Glasglocke, Fig. 8, hat Ansätze für Pumpe (*1*), Kühlgefäß (*2*) (evtl. mit Kohle beschickt), Zuleitung zur Ofenheizung (*3*) und Thermoelement (*4*), bzw. Planplatte zur optischen Temperaturmessung der Öfchentemperatur, und zum Einlassen von trockener Luft oder Stickstoff (*5*). In Fig. 8 setzt sich bei *PP* Fig. 5 an, es ist in 8 zur schnelleren Übersicht der Einbau des Kühlers und Ofchens eingezeichnet. Der Anschluß der Heizstromleitung geschieht durch den Schliff 4 mit einem Schraubenzieher.

Man sieht, daß somit alle in § 1 genannten Wünsche erfüllt sind: alle Teile sind starr verbunden, sind genau justierbar.

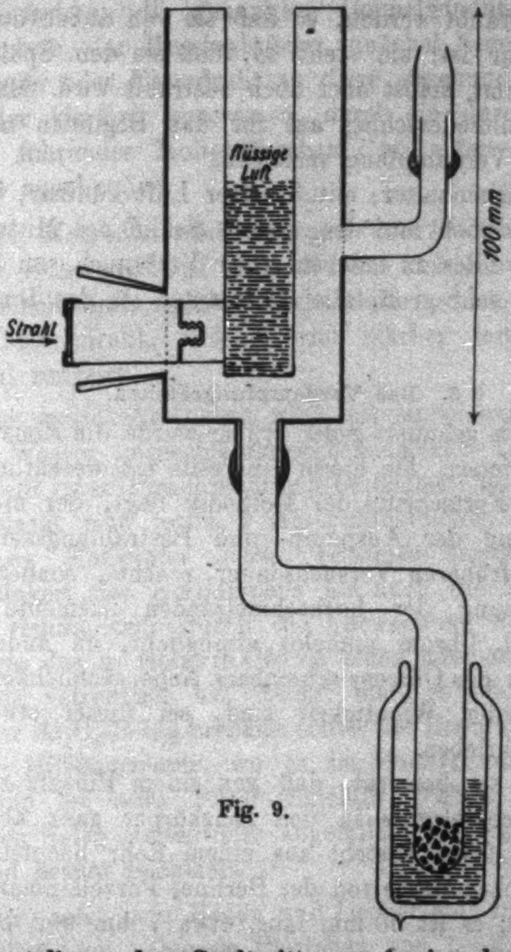


Fig. 9.

Die Einstellung der Spaltmitten auf eine bestimmte Höhe über der Schneide geschieht leicht mit einem kurzbrennweitigen Fernrohr mit Okularskala, in welchem man die Ecken der Schneide und die Spaltbacken gleichzeitig scharf sieht; man erhält eine Genauigkeit von etwa 5 μ, welche bei Breiten der Spaltblenden von 30—60 μ vollkommen ausreicht.

Die Reinigung des ersten Spaltes geschieht durch Durchschieben von Stanniol, was nach Abnahme der Glocke ohne weiteres möglich ist. Bemerkt sei noch, daß über dem Messingstück *M* des ersten Spaltes ein größeres Blech federnd geschoben wird, welches die Ofenstrahlung von dem Metallschliff abhält. An diesem Blech kann eine polierte Metallplatte angeschraubt werden, so daß sie von außen durch die Glocke sichtbar ist: sie steht so, daß sie dem Spalt keine Atome wegnimmt, selbst aber doch bestrahlt wird. Man kann an dem Metallniederschlag auf ihr das Beginnen und den Fortgang der Verdampfung verfolgen.

Der Plättchenhalter, mit flüssiger Luft kühlbar, ist ganz aus Metall und paßt auf den andern Schliff des Mittelstücks. Aus Fig. 9 ist alles zu ersehen. Der Verbrauch von flüssiger Luft ist nicht sehr groß, alle 15 Minuten ist das Innengefäß zu füllen.

§ 3. Das Verdampfungsöfchen.

Wesentlich geändert gegen früher wurde die Konstruktion der kleinen Ofchen. Da hierin einerseits ein wesentlicher Bestandteil des Fortschritts der Methodik liegt, der nicht nur eine Abkürzung der Auspump- und Bestrahlungszeiten auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ der früheren Versuchsdauer brachte, sondern auch die Untersuchung der hochschmelzenden Elemente Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom mühelos ermöglicht, da andererseits aber beim Bau des Öfchens scheinbare Nebensächlichkeiten von ausschlaggebender Wichtigkeit sind, sei dieser etwas eingehender beschrieben.

Zunächst sei bemerkt, daß von einem Einsatz zur Aufnahme des Schmelzguts in den Heizkörper ganz abgesehen wurde. Das Öfchen besteht aus einem Rohr hochfeuerfester Marquardtscher Masse von der Berliner Porzellanmanufaktur (Form 0,6042); es ist 50 mm lang, etwa 7 mm weit bei einer Wandstärke von etwa 1 mm. Das Röhrchen *r* wird mit einer Schraube in einer Messingfassung *gab* gehalten, die in der schematischen Zeichnung Fig. 10 und der Photographie Fig. 13 zu sehen ist; für Aufnahme der Heizwicklung steht eine Länge von 35—36 mm zur Verfügung. Es werden nun am oberen und unteren Ende dieses Teiles 2 Windungen *ll* von

0,2 mm Molybdändraht um das Röhrchen gewickelt und verdrillt. Sodann wird 0,2-mm-Molybdändraht zwischen diesen beiden Abschlußwindungen um das Röhrchen gewickelt und zwar zwischen 50 und 65 Windungen auf 34 mm (mehr oder weniger, je nachdem, ob hohe oder niedrigere Temperaturen erreicht werden sollen). Anfang und Ende der Heizwicklung werden fest an die genannten Doppelwindungen angedrillt. Das hintere, der Messingbrücke zunächst liegende Ende wird mit Kupfer oder Eisendraht an diese angebunden, die andern, drei oder vierfach genommen, durch ein durch die Messingbrücke führendes Isolierröhrchen *i* an einen dicken Kupferdraht *e* angebunden.

Der Molybdändraht, bezogen vom Wolframlaboratorium Dr.-Ing. Schwarzkopf in Berlin hat sich sehr gut bewährt; er ist mechanisch leicht zu behandeln und eignet sich besser als Wolframdraht, welcher viel stärker mit dem Öfchenmaterial reagiert.

Das gewickelte Öfchen wird mit einem ganz dünnen Brei von in Wasser angeschlämmter „calcinierter Tonerde“ (reines Al_2O_3) mit einen Pinsel mehrfach bestrichen, bis die Windungen gut bedeckt sind (etwa 1 mm Schichtdicke). *Es darf keine Spur von Wasserglas hierbei verwendet werden*, sowohl die Schnelligkeit des Auspumpens als auch die Haltbarkeit der Öfchen leidet sehr durch die Verwendung von Wasserglas. Nachdem das so isolierte Öfchen einen oder mehrere Tage an der Luft getrocknet hat, bringt man es sehr vorsichtig — denn der Al_2O_3-Belag bröckelt schon bei Erschütterungen ab — in eine Hilfsapparatur, wo es im Hochvakuum langsam erhitzt und bei etwa 1600° ungefähr 1 Stde. gebrannt wird. War der Belag stellenweise abgefallen, so bestreicht man da neu und brennt nochmals.

Jetzt setzt man Boden und Deckel ein: rundgefeilte oder geschliffene, gut passende Plättchen von 1—2 mm Dicke aus Marquardtscher Masse oder Al_2O_3, welche ebenfalls mit Al_2O_3-Brei eingekittet werden. Auch wird vor dem Einsetzen des Deckels nochmals das Innere des Öfchens mit Al_2O_3-Brei ausgestrichen. Dieser nach dem Brennen harte Überzug verhindert die Reaktion zwischen Schmelzgut und Marquardtrohr, die z. B. bei Eisen und Zinn[1]) recht merklich ist. Der Deckel hat exzentrisch ein Loch von 1,2 mm Durchmesser, aus welchem der Atomstrahl austritt. Das Loch muß in der oberen Hälfte sitzen, damit kein flüssiges Metall herausfließt, auch das Ausspritzen kommt seltener vor. Soll das Öfchen bei sehr hoher Temperatur verwendet werden, so brennt man es nun noch einmal, weil das Material „arbeitet“; dennoch traten auch bei Versuchen manchmal solche Deformationen noch ein, daß die Justierung des Öfchenloches vollständig zerstört war.

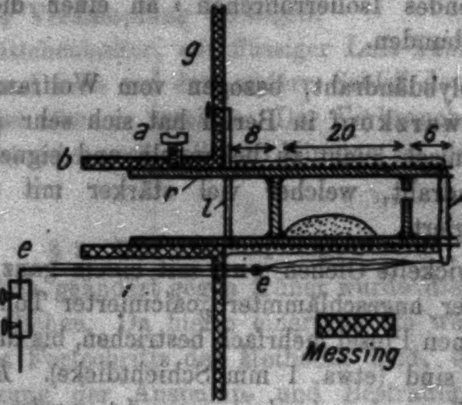


Fig. 10.

Die Dimensionen sind in der Fig. 10 in mm angegeben. Fig. 13 gibt eine Photographie eines Öfchens, in der man seinen Bau und (am liegenden Öfchen) den Deckel mit den Loch sieht. Die Öfchen für die höchsten Temperaturen hatten einen kurzen Innenraum (10—15 mm lang) zwischen Deckel und Boden, und noch einen zweiten Boden zur Herabsetzung der Ausstrahlung.

Über das fertige Öfchen wird ganz lose ein weiteres Rohr geschoben (innerer Durchmesser 14—16 mm, 2 mm Wandstärke) aus **Marquardtscher** Masse o. dgl., so daß zwischen Öfchen und dem Rohr überall einige Millimeter Abstand sind. Eine dickere innere Isolierschicht ist schlecht.

---

[1] Geschmolzenes Zinn frißt im Hochvakuum bei 1100—1200° ein Quarzrohr von 1 mm Wand in kurzer Zeit durch, offenbar durch Bildung von SnO_2 und Si. Eisen diffundiert durch das Marquardtrohr hindurch und zerstört die Heizwicklung.

Geheizt wird mit Wechselstrom: Gleichstromheizung verdirbt bei 1100—1200° in kurzer Zeit das Öfchen, weil die Isoliermasse leitend wird und offenbar die elektrolytischen Zersetzungsprodukte mit dem Heizdraht chemisch reagieren. Spektroskopisch ließ sich dabei stets entweichender Sauerstoff nachweisen. Für die höchste Temperatur (~ 1700° C.) waren 2,3—2,5 Amp. (bis zu 200 Watt) erforderlich. Diese Belastung hält das Öfchen einige Versuche lang aus, wenn langsam erhitzt und abgekühlt wird.

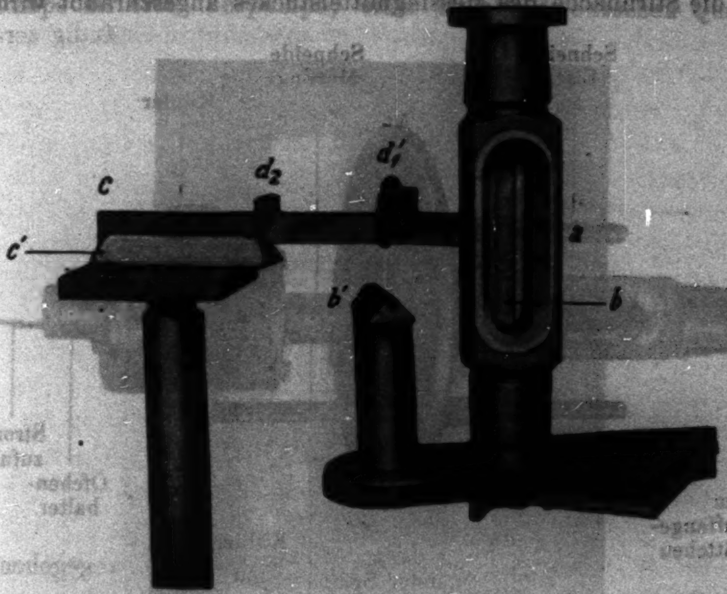
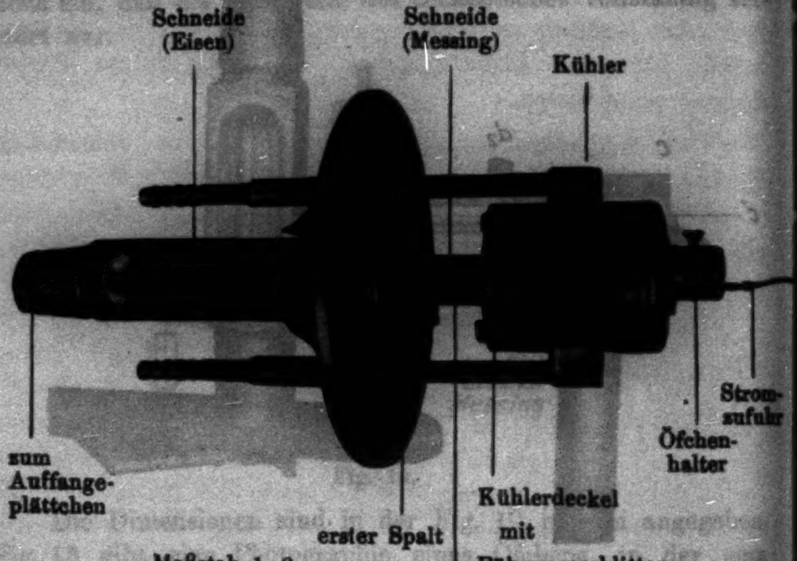


Fig. 11.

Die Temperatur wird entweder optisch durch Anvisieren des Bodens oder — unter 1000° — thermoelektrisch während des Versuchs gemessen. Die höchste Temperatur ermittelt man durch besonderen Versuch, es ist nicht möglich und auch nicht wichtig, sie während der Verdampfung zu messen.

§ 4. Die Apparatur.

Die beiden Photographien Figg. 11 und 12 zeigen die einzelnen Teile und ihre Zusammensetzung. In Fig. 11 bedeuten: *a* ist das mittlere Messingstück, welches die beiden Polschuhe enthält, mit den Schliffen und (oben) der aufgeschraubten Mutter zum Gegenhalten der großen Metallschliffplatte. *b* ist der eine Eisenschlitten, in welchem der Spaltpolschuh *b'* durch einen der Schliffe hineingeschoben wird. *c* ist die lange Schneide, welche im zweiten Eisenschlitten *c'* gehalten ist, welcher aus dem Mittelstück *a* ausgelötet ist. d_1 und d_2 sind die beiden Spalte, bei d_1 sieht man die runde Messingscheibe, mittels welcher die Schneide an die Stirnfläche des Messingmittelstückes angeschraubt wird.


Schneide (Eisen)
Schneide (Messing)
Kühler
Strom-zufuhr
Öfchen-halter
zum Auffange-plättchen
Kühlerdeckel mit Führungsschlitten
erster Spalt

Maßstab 1 : 2

Fig. 12.

Fig. 12 ist nach den Bezeichnungen ohne weiteres zu verstehen. Auch hier ist der eine Eisenschlitten aus dem Mittelstück ausgelötet, so daß man die innere Schneide sieht. Man sieht besonders den am Kühlerdeckel befestigten Führungsschlitten, welcher automatisch für die Justierung der Schneide auf das Loch im Kühlerdeckel sorgt. Hinter dem ersten Spalt ist das Schutzblech für den Schliff zu sehen, mit der daran befindlichen Schraube werden die Kontrollplättchen angeschraubt.

Fig. 14 gibt ein Bild des Zusammenbaus der Apparatur mit dem Magneten, von welchem ein Schenkel weggenommen ist (**Hartmann** und **Brauns** kleines Modell des Du Bois

Elektromagneten). Schließlich gibt Fig. 13 eine Ansicht des Öfchens mit dem Messinghalter, und zwar seitlich und von vorn; auf letzterem sieht man das exzentrisch nach oben sitzende Verdampfungsloch.

§ 5. Evakuierung und Vakuumkontrolle.

Das Auspumpen der Apparatur erfolgte mit Wasserstrahlpumpe als erste Vorpumpe, einer Hanff-Buestschen Quarzstufenpumpe für das Hauptvorvakuum und zwei parallel geschalteten Volmerschen *K*-Pumpen mit besonders weiten Spalten für das Hochvakuum. Die von Hanff und Buest gelieferten Pumpen haben sich ausgezeichnet bewährt[1]); die eine *K*-Pumpe (mit elektrischer Heizung) ist seit 3 Jahren

Fig. 13.

---

[1]) Als Kuriosum sei erwähnt, daß der zum Vorvakuum führende, normalerweise schwach *aufwärts* führende Ansatz der einen *K*-Pumpe durch den Druck der Glasleitung sich allmählich zu einem Winkel von 10° *abwärts* durchgebogen hat.

dauernd im Betrieb, die zweite (mit Gasflammenheizung) in der gleichen Zeit einmal durch Ungeschicklichkeit gebrochen. Wichtig ist eine gleichmäßige Durchwärmung der Pumpe, welche durch einen bis zur Höhe des Spaltes reichenden Asbestmantel und langsames Anheizen erzielt wird. Beide *K*-Pumpen sind so in Stativen gehalten, daß sie selbst, sowie die Glasleitung zum Vorvakuum beträchtliche Bewegungsfreiheit

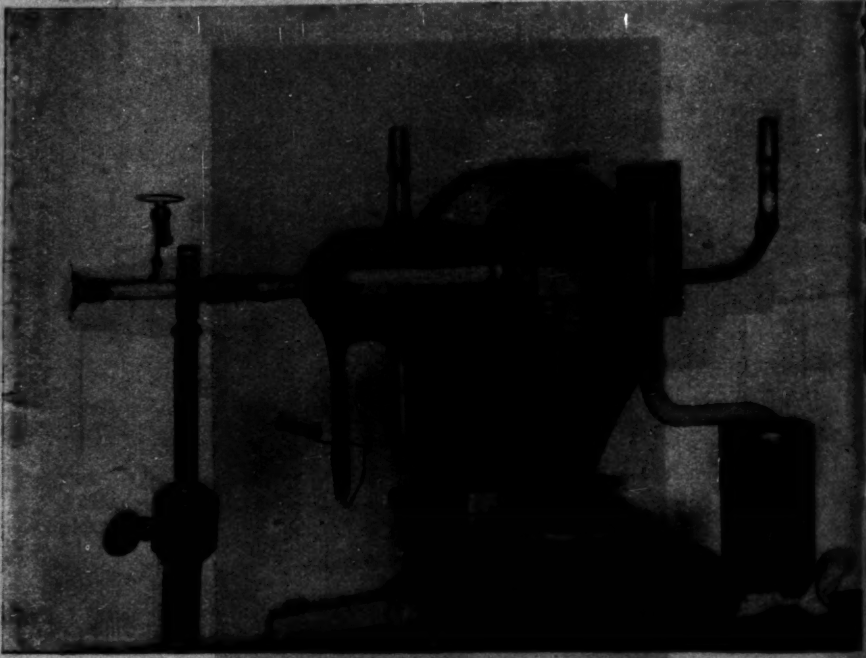


Fig. 14.

haben. Das ist nötig, weil die etwa 1 m langen Leitungen von den *K*-Pumpen zur Apparatur von 25 mm Weite ganz starr sind, und etwaiger Zwang sich durch Nachgeben der Pumpen ausgleichen muß. Gedichtet wird überall mit selbst hergestelltem Gummifett, dessen Paraffinzusatz so gewählt wird, daß die Zähigkeit der jeweils herrschenden Temperatur entspricht; das ist besonders wichtig für die Dichtung des Planschliffes, welcher tagelang vollkommen dicht hält. Zur Kontrolle des Vakuums sind auf beiden Seiten der Apparatur — an der Glocke und am Auffangeraum — Geißlerröhren angebracht, welche bei einer Induktorentladung bei 8 cm Parallelfunken vollkommen dunkel bleiben. An den Pumpen — zur Abhaltung von Hg-Dampf — und an der Glocke und dem Auffangeraum sind Kühlgefäße, welche mit flüssiger Luft beschickt werden, sobald der Wasserdampf aus der Apparatur fortgepumpt ist.

§ 6. Die Entwicklung der Niederschläge.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde eine Methode beschrieben, mit der es gelingt, unsichtbare Niederschläge von Silber auf Glas so zu verdicken, daß sie sichtbar werden. Diese Methode ist mittlerweile von Estermann und Stern näher untersucht und auch zur Entwicklung von Kupferniederschlägen brauchbar befunden worden. Es wurde nun ermittelt, wieweit die gleiche Methode auch Niederschläge anderer, weniger edler und weniger luft- und wasserbeständiger Metalle zu entwickeln gestattet. Hierzu wurden zunächst von den zu untersuchenden Metallen *sichtbare Spiegel verschiedener Ausdehnung* hergestellt und diese in den Entwickler gebracht. Erst dann ging man zu noch sichtbaren Niederschlägen immer kleinerer Dimension und schließlich unsichtbaren Niederschlägen über. Die bis jetzt gemachten Erfahrungen seien im folgenden der Reihenfolge nach besprochen:

Silber, Kupfer, Gold. Die Entwicklung dieser Elemente ist in gleicher Weise leicht möglich und gelingt immer. Es erwies sich als vorteilhaft, die Entwicklerzusammensetzung so zu verändern, daß möglichst wenig $AgNO_3$ verwendet wird. Es wird gewöhnlich auf 60—80 ccm 1 proz. Hydrochinonlösung, welche nicht zu frisch sein soll, nach reichlichem Zusatz von Gummiarabikum etwa 1 ccm einer 1 proz. $AgNO_3$-Lösung genommen. Die Lösungen werden mit destilliertem Wasser hergestellt und peinlich sauber gehalten. Einmal (unter mehr als 100 Fällen) kam es vor, daß die Entwicklung versagte: Das destillierte Wasser war der Grund, jedoch konnte Näheres nicht aufgeklärt werden.

Zinn und Nickel lassen sich ebenfalls sehr leicht in normaler Weise entwickeln. Der entwickelte Zinnniederschlag hat einen ganz charakteristischen bräunlichen Glanz, wesentlich verschieden von anderen Metallen.

Wismut, *Antimon*, *Eisen*, *Blei*, *Thallium* lassen sich in der beschriebenen Art ebenfalls entwickeln, jedoch mit in der vorstehenden Reihenfolge wachsenden Schwierigkeiten. Diese beruhen zum Teil darauf, daß die Atomstrahlen dieser Elemente (mit Ausnahme von Eisen) auf stark gekühlten Flächen aufgefangen werden müssen; hierbei schlagen sich alle möglichen anderen Atome, besonders Hg und Fett- und Wasserdampfreste, mit auf dem Plättchen nieder, so daß dieses mit einem wenn auch dünnen, so doch zur Entwickelbarkeit reichenden Niederschlag über die ganze Fläche bedeckt ist. Besonders in Betracht kommt aber die leichte Oxydier- und Hydroxydierbarkeit der Niederschläge in dünnster Schicht. Man brachte deshalb die Niederschlagsplättchen aus dem Vakuum so schnell als möglich in fertigen Entwickler, aus dem schon Silber sich auszuscheiden begann. Unsichtbare Wismutniederschläge lassen sich noch ganz gut entwickeln, bei Antimon gelingt es meistens. Bei Eisen und Blei manchmal, bei Thallium nie. Man erhält zwar auch hier eine „Entwicklung“, d. h. einen Silberniederschlag, aber dieser hat nicht mehr die Form des ursprünglichen Niederschlags, sondern ist zackig und verwaschen. Charakteristisch ist, daß sich bei den letztgenannten Metallen ein dünner Fadenkreuzschatten *nicht* hält, sondern bei der Entwicklung mit bedeckt wird. Auch zeigt der entwickelte Niederschlag stets mehr oder weniger fleckige Struktur.[1])

Man muß also die Niederschläge dieser Elemente so dick werden lassen, daß sie ohne Entwicklung sichtbar sind; zur Herstellung einer Photographie mit stärkerer Vergrößerung lassen sie sich dann stets mit der Entwicklerlösung verdicken („versilbern“). Sehr auffällig war, daß bei Antimon und vor allem bei Blei aus gut sichtbaren Niederschlägen im Entwickler einzelne Stellen langsam verschwanden, während andere dicker wurden. Daß sich Eisenniederschläge so schlecht entwickeln, liegt offenbar an der außerordentlich gesteigerten Oxydierbarkeit der dünnen Niederschläge. Dickere, auf Metall aufgefangene Eisenspiegel, im Vakuum glänzend, verwandeln sich an der Luft fast momentan in rostbraunes Pulver.

---

1) Vgl. z. B. den Sb-Niederschlag auf Taf. V, Fig. 24.

Sehr wichtig ist, eine besondere Eigenart des Aussehens des entwickelten Metallbeschlags zu kennen, welche leicht eine falsche Deutung eines Magnetversuchs herbeiführen kann. Es sei ein Beispiel angeführt. Ein Wismutniederschlag von 0,15 mm Breite war ohne Entwicklung als feiner grauer Strich auf dem Plättchen sichtbar. Er wurde nun in den Entwickler gebracht. Er verstärkte sich schnell und verbreiterte sich etwas, da ja auch über die Mitte hinaus immer noch eine schwächer bestrahlte Randzone liegt. Betrachtet man nun diesen Niederschlag im durchfallenden Licht, so ist seine Mitte, die ursprünglich ohne Entwicklung sichtbar war, durchsichtig, während die bei der Entwicklung erst erscheinenden Randpartien vollkommen undurchsichtig sind; im reflektierten Licht dagegen erscheint die Mitte silberglänzend und die Ränder mattschwarz oder grau. Man hat es hier offensichtlich mit einem Diffraktionsphänomen zu tun: Die dicht belegte Mitte entwickelt sich zu einer zusammenhängenden Schicht, welche eben so dünn ist, daß sie noch reichlich hindurchläßt. Die schwach mit Atomen besetzten Randpartien entwickeln sich dagegen nicht mehr zusammenhängend, sondern zu separaten Anhäufungen, an denen das durchfallende Licht abgebeugt wird. Man erkennt das Analogon: Ein Nebel ist undurchsichtig, wird er dagegen zu einer Wasserschicht verdichtet, so ist er lichtdurchlässig. Fig. 25 zeigt eine Mikrophotographie eines Teils dieses Niederschlags im durchscheinenden Licht. Die Erscheinung ist in gleicher Weise bei anderen Metallen, auch (nur seltener) bei den gut entwickelbaren Ag, Cu, Sn und Ni beobachtet worden.

Sichtbare unentwickelte und entwickelte Niederschläge von Antimon, Wismut, Blei, Thallium verändern sich an der Luft mit der Zeit sehr stark: sie teilen sich auf, erhalten fleckige Struktur, meist kreisförmige Ansammlungen getrennt voneinander. Auf diese Fragen, zu denen mancherlei Material gesammelt ist, soll an anderer Stelle später näher eingegangen werden.

§ 7. Beispiel einer Versuchsausführung.

Zur Bestimmung der richtigen Verdampfungstemperatur und Verdampfungszeit sind einige Vorversuche zu machen. Zu hohe Strahldichte gibt unscharfe Niederschläge, weil die mit verschiedener Geschwindigkeit (entsprechend der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung) hintereinander fliegender Atome sich aus ihrer Bahn herausstoßen. S. 190 wird ein solches Beispiel besprochen werden; zu niedrige Dampfdichte verlangt zu lange Versuchszeiten. Die endgültigen Versuche werden jetzt alle (mit der Apparatur mit 30 mm Schneidelänge) mit Verdampfungszeiten von rund 45 Minuten gemacht; für zweifache Aufspaltung genügt dies; früher waren hierzu 8 Stunden erforderlich. Die Entgasung der Apparatur und die Anheizung des Öfchens verlangt bei den höchsten Temperaturen etwa $1\,^1/_2$ Stunde (früher 4—6 Stunden).

Dimensionen und Justierung der Apparatur:

Magnetschneide 30 mm Länge;
Abstand Ofenloch—erster Spalt 30 mm;
„ erster Spalt—zweiter Spalt 30 mm;
Erster Spalt: Breite 0,06 mm;
Länge 0,28 mm;
Höhe der Spaltmitte über der Schneide $0{,}24_0$ mm;
Zweiter Spalt: Breite 0,036 mm;
Länge etwa 2 mm;
Höhe der Spaltmitte über der Schneide $0{,}24_7$ mm.

Der Austritt der Mitte des Atomstrahls erfolgt nach dem Ergebnis des Justierungsversuchs in einem Abstand von 0,25 über der Schneide; also sind die gemessenen Höhen der Spaltmitten über der Schneide auf wenige μ richtig und die Bahn des Strahls hinreichend parallel zur Schneide.

Versuch 25. 8. 1924. Zinn mit Magnetfeld.

Zeit	Heizstrom	Magnetfeld $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$	Bemerkungen
7^{15}	1 Amp.	0	Dauernd gepumpt. Heizstrom langsam gesteigert bis
7^{40}	bis 1,3 „	0	das Vakuum gut ist. Der Ofen glüht schwach rot. Die Pumpen und Kühlansätze werden mit flüssiger Luft beschickt.

Versuch 25. 8. 1924. (Fortsetzung.)

Zeit	Heizstrom	Magnetfeld $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$	Bemerkungen
7^{45}	1,5 „	200 000	Sodann wird die Stromstärke immer erst weiter gesteigert, wenn etwa abgegebenes Gas fortgepumpt ist.
7^{55}	1,7 „	200 000	
8^{00}	1,7 „	200 000	Beginn der Verdampfung.
8^{05}	1,8 „	200 000	Wasserstrahlpumpe abgestellt.
8^{35}	1,85 Amp. 50 Volt	200 000	
9^{00}	1,85 „ 50 „	200 000	*Schluß.*

Das Öfchen erkaltet langsam bei Aufrechterhaltung des Vakuums. Der Apparat wird 9^{15} mit trockener Luft gefüllt, das Plättchen herausgenommen und entwickelt. *Es ist keinerlei magnetische Beeinflussung zu erkennen.* Sodann wird ein neues Plättchen eingesetzt und — ohne den Ofenraum zu öffnen — wieder neu ausgepumpt und ein Kontrollversuch mit

Zinn ohne Magnetfeld

genau nach der gleichen Zeiteinteilung gemacht: 12^{10}—1^{50}. Nachdem auch dieser Versuch entwickelt — *man erhält einen ganz geraden Strich gleicher Form wie beim ersten Versuch* — ist, wird das Zinnöfchen gegen das Kupferöfchen vertauscht und ein weiterer Kontrollversuch gemacht mit

Kupfer mit Magnetfeld.

Zeit	Heizstrom	Magnetfeld	Bemerkungen
5^{15}	1,0 Amp.	0	Dauernd gepumpt.
5^{55}	1,3 „	0	
6^{05}	1,5 „	0	Wie vorstehend bei Zinn.
6^{15}	1,7 „	200 000	Kühlung mit flüssiger Luft.
6^{27}			Vakuum sehr gut.
6^{28}	1,8 „	200 000	Starke Sauerstoffabgabe. Vakuum sehr gut.
6^{30}	1,9 „	200 000	Beginn der Verdampfung.
6^{35}	2,1 „	200 000	
6^{55}	2,15 „	200 000	
7^{00}	2,20 Amp., 52 Volt	200 000	
7^{20}	2,20 „ 52 „	200 000	*Schluß.*

Das Plättchen wird entwickelt, der Niederschlag erscheint sofort bei ganz schwacher Entwicklung dick, *und zeigt an der regelmäßigen Aufspaltung, daß die Apparatur in Ordnung war.*

§ 8. Absolute Bestimmung des Bohrschen Magnetons.

Bereits früher wurden zwei Bestimmungen des Magnetonwertes mitgeteilt, welchen eine Genauigkeit von ±10 Proz. zuerkannt wurde. Diese weite Fehlergrenze ist erst in zweiter Linie durch die kleine Aufspaltung bedingt, in erster Linie aber durch die Auseinanderziehung, Verbreiterung des Atomstrahls im magnetischen Kraftfeld, welche auf der verschiedenen Geschwindigkeit der Atome im Atomstrahl (Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung) beruht. Eine Homogenisierung ist ebensowenig möglich wie — wenigstens vorerst — eine *genaue* experimentelle Messung der Geschwindigkeiten oder Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung. Doch scheint diese Frage jetzt der experimentellen Behandlung zugänglich.

Es wurden in der ersten Abhandlung die Gründe angegeben, welche berechtigen, für die Geschwindigkeit der Atome mittlerer Ablenkung den Wert

$$v = \sqrt{\frac{3{,}5\, R\, T}{M}}$$

einzusetzen, worin R die absolute Gaskonstante $8{,}3 \times 10^7$, T die absolute Temperatur des strahlenden Dampfraumes und M das Molekulargewicht der Atomstrahlsubstanz bedeutet.

Da es nun gelang, gegen die früheren Versuche eine Aufspaltung von doppelter Größe auf eine viel größere Länge gleichmäßig stark zu erreichen, bei etwa gleicher Breite des Niederschlags, wurde ein solcher Versuch zum Zwecke einer neuen Magnetonmessung ausgeführt. Die Dicke des *abgestoßenen* Streifens (nur dieser kann, wie früher schon bemerkt, aus Gründen der mit der Verlagerung des Streifens sich ändernden Inhomogenität des Feldes zur Auswertung herangezogen werden) als Funktion der Entfernung von dem Niederschlag des — ohne Feld — unabgelenkten Streifens ist von der Art der Fig. 15. Es wurde als mittlere Ablenkung die beim Anblick im Mikroskop als natürlich und leicht einzustellen sich ergebende Strecke s in die Rechnung eingesetzt. Es ergibt sich dann aus der Sternschen Theorie des Versuchs für das magnetische Moment M

$$M^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{s} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0 \frac{l^2}{3{,}5\, R \cdot T} \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0}{s} \frac{M \cdot l^2}{3{,}5\, R T} \right],$$

worin $\partial \mathfrak{H}/\partial s$ die Inhomogenität des Feldes in Gauss·cm^{-1} bei Eintritt (Index 0) des Atomstrahls in das Feld und Austritt (Index l) nach Durchlaufen der Länge l des Feldes aus dem Feld und s die in vorstehendem Sinne gemessene Ablenkung bedeuten.

Es folgen die Daten des Versuchs.

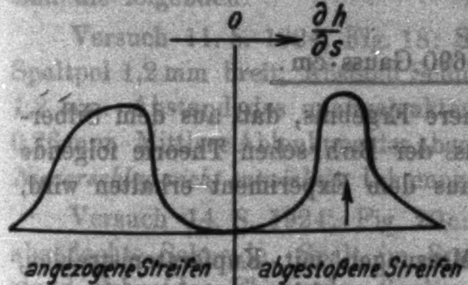


Fig. 15.

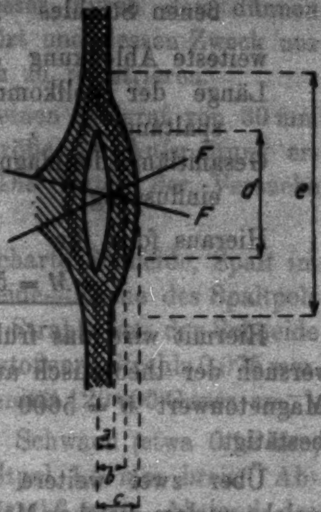


Fig. 16.

Silber. 5. XII. 1923.

Verdampfung 7^h bei 1020° ± 10° C., thermoelektrisch gemessene Temperatur, Schneidenlänge 47 mm, Schneidenwinkel 60°, auf 0,3 mm Breite abgeflacht.

	Abstand der Spaltmitten von der Schneide	Breite der Spalte
I. Spalt	0,32 mm	0,10 × 0,2 mm²
II. „	0,31 „	0,063 × 1,2 „

Fadenkreuzjustierung: Der Strahl läuft bis auf 0,03 mm Gesamtabweichung parallel zur Schneide.

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0 = 13{,}4 \times 10^4 \text{ Gauss}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_l = 8 \times 10^4 \text{ Gauss}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

Dimensionen des Niederschlags (vgl. die obenstehende schematische Zeichnung Fig. 16[1]) und die Mikrophotographie Fig. 17, Taf. IV).

---

[1] Die beiden Schatten des Fadenkreuzes F sind in der schematischen Figur als dunkle Striche gezeichnet.

Volle Öffnung der Aufspaltung . 2a = 0,1 mm,
mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahles . . . . . b = 0,21 ± 0,01 mm,
weiteste Ablenkung . . . . . c ~ 0,4 mm,
Länge der vollkommenen Aufspaltung . . . . d = 1,2 „
Gesamtlänge der magnetischen Beeinflussung . . . . e = 2,8 „

Hieraus folgt für

$$M = 5690 \text{ Gauss}\cdot\text{cm}.$$

Hiermit wird das frühere Ergebnis, daß aus dem Silberversuch der theoretisch aus der Bohrschen Theorie folgende Magnetonwert $M = 5600$ aus dem Experiment erhalten wird, bestätigt.

Über zwei weitere Messungen mit Kupferatomstrahlen, welche zu dem gleichen Magnetonwerte führen, wird im folgenden Paragraphen berichtet werden.

§ 9. Magnetische Atommomentbestimmungen.

a) Kupfer, Silber, Gold.

Silber. Nachdem die soeben mitgeteilten Untersuchungen das frühere Ergebnis vollkommen bestätigt hatten, wurde von nun an Silber als Kontrollsubstanz genommen, um die Apparatur zu prüfen und vor allem um das inhomogene Magnetfeld auszumessen. Es liegen 12 Aufspaltungsmessungen von Silber vor, von welchen keine auch nur durch die geringste Besonderheit sich von den früheren veröffentlichten Bildern unterscheidet. Vor allem war bei einer Aufnahme so viel Silber verdampft worden, daß der aufgespaltene Niederschlag schon ohne Entwicklung sichtbar war; trotz starker Entwicklung kam nicht der geringste Niederschlag in der Mitte zum Vorschein, so daß man nun *mit großer Sicherheit* das *Fehlen* von solchen Stellungen der Momentachse im Magnetfeld behaupten darf, in denen diese senkrecht zu der magnetischen Kraft steht. Von diesen Silberversuchen seien noch zwei hier veröffentlicht (Fig. 18 und 28c auf Taf. IV), weil sie mit ganz verschiedenen Feldverteilungen gewonnen sind. Die Mitte des Feldes ist durch einen sehr dünnen Quarzfaden markiert, welcher an der Schneide angebracht war. Nachdem einmal mit Fadenkreuz justiert ist, ersetzt man dieses besser durch den dünnen Faden, welcher das Bild weniger stört und dessen Zweck nur ist, die Mitte des Feldes automatisch zu registrieren.

Beide Versuche sind mit dem kleinen Apparat von 80 mm Schneidelänge gemacht. Aus der Größe der Aufspaltung ergeben sich die Inhomogenitäten. Die Daten der Versuche sind die folgenden:

Versuch 11. 8. 1924, Fig. 18: Scharfe Schneide, Spalt im Spaltpol 1,2 mm breit, Abstand Schneide—Ebene des Spaltpols 1,2 mm. Abstand des unabgelenkten Strahls von der Schneide 0,26 mm. Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahls 0,075 mm. *Niederschlag nicht entwickelt.* Inhomogenität 120000 Gauss·cm^{-1}.

Versuch 14. 8. 1924, Fig. 20c: Schwach (etwa 0,15 mm) abgeflachte Schneide, Spalt im Spaltpol 1,2 mm breit. Abstand Schneide—Ebene des Spaltpols 0,6 mm. Abstand des unabgelenkten Strahls von der Schneide 0,26 mm. Verdampfungstemperatur 1400° absolut. Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahls 0,12 mm. Inhomogenität 200000 Gauss·cm^{-1}.

Die letzte Figur zeigt, daß die Aufspaltung sich auf eine viel größere Länge (0,8 mm) erstreckt und auf ihr merklich gleichmäßig groß ist. Diese günstige Anordnung wurde daher für fast alle folgenden Versuche beibehalten.

Kupfer. Reines Elektrolytkupfer wurde zunächst im Vakuum geschmolzen und erstarren gelassen. Sodann wurde das Öfchen zertrümmert, das Metall in kleine Stückchen zerschnitten und etwa 0,5 g in ein Öfchen gebracht. Diese Füllung reicht für vier Versuche. Wenn bei schwacher Rotglut kein Wasserdampf mehr abgegeben wurde, wurden Kühlgefäße mit flüssiger Luft beschickt. Über etwa 650° erfolgte dann eine mehr oder weniger starke Sauerstoffabgabe, indem das beim Lagern des Kupfers sich bildende Oxyd reduziert wird. Etwa beim Schmelzpunkt beginnt schwächste Verdampfung; es wurde bei rund 1700° absolut etwa eine halbe bis eine Stunde lang verdampft. Verdampfte man in 20 Minuten die gleiche Menge (also bei höheren Temperaturen), so wurde der Niederschlag unscharf.

Fig. 19 zeigt einen Versuch, welcher ganz schwach mit Silber entwickelt wurde, um eine bessere Mikrophotographie davon herstellen zu können. Im ganzen sind 5 Kupferversuche gemacht, davon zwei im direkten Wechsel mit Silberversuchen, so daß diese zu einer relativen Messung des magnetischen Moments des Kupferatoms verwendet werden können. Nach der obenstehenden Formel (S. 184) müssen bei gleichen geometrischen Abmessungen und Feldwerten ($\partial \mathfrak{H} / \partial s =$ 200000 Gauss·cm^{-1}) die Ablenkungen sich umgekehrt wie die Verdampfungstemperaturen verhalten. Das Verhältnis der letzteren war

$$\frac{T_{\text{Kupfer}}}{T_{\text{Silber}}} = 1{,}2 .$$

Die Daten der Kupferversuche sind

	Versuch 25. 8. 1924	Versuch 16. 8. 192
Aufspaltungsstrecke breit . .	±0,013 mm	±0,02 mm
„ lang . .	0,75 „	0,75 „
Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahls . . .	0,092 „	0,10 „

Zum Vergleich wurde der beste Silberversuch herangezogen, der eine Ablenkung von 0,12 mm ergeben hatte.

Das Verhältnis der gemessenen Ablenkungen bei den zwei Versuchen

$$\frac{s_{\text{Silber}}}{s_{\text{Kupfer}}} = 1{,}2 \text{ bzw. } 1{,}3, \text{ Mittel } 1{,}25.$$

Berücksichtigte man die für Kupfer geringere Korrektion wegen der kleinen Veränderung der Inhomogenität bei der kleineren Ablenkung längs des Weges im Feld, so wurde die Übereinstimmung besser. Doch führte man die Rechnung nicht aus, um keine nicht vorhandene Genauigkeit des Experiments vorzutäuschen. Die übrigen drei, mit anderen Anordnungen ausgeführten Versuche ergaben stets eine ganz gleichartige Aufspaltung.

Gold. (Fig. 20, Taf. IV.) Es sind 3 Versuche mit Magnetfeld ausgeführt, davon einer mit einer früheren Apparatur und zwei wechselweise mit einem Silberversuch. Die Aufspaltung dieser beiden Versuche wurde zu 0,09—0,10 mm, also im Mittel 0,095 mm gemessen. Die Verdampfungstemperatur wurde nicht bestimmt. Jedoch ist diese zu schätzen als nur wenig höher als die Kupferverdampfungstemperatur, da beide Metalle in ganz gleichen Öfchen verdampft wurden, Gold mit 142, Kupfer mit 139 Watt Öfchenbelastung. Die 25 Proz. geringere Aufspaltung als Silber entspricht also dem reziproken Verhalten der Verdampfungstemperatur. Das normale Goldatom hat ebenfalls *ein* Bohrsches Magneton. Hiermit ist bewiesen, daß die in der ersten Spalte des periodischen Systems stehenden Elemente Kupfer, Silber, Gold, ein magnetisches Moment haben, welches für alle den von der Quantentheorie geforderten Wert hat. Die Einstellung der Atome im Feld erfolgt gemäß der Richtungsquantelungstheorie.

b) Thallium.

Mit Thallium sind bisher nur die schon a. a. O. II. mitgeteilten Versuche ausgeführt. Das Ergebnis, eine schwache Verbreiterung im Felde, läßt auf eine geringe magnetische Beeinflussung schließen. Die Verbreiterung und das Fehlen nicht abgelenkter Atome ist leicht sicher zu stellen, weil hiermit eine sofort in die Augen fallenden Intensitätsverminderung des unentwickelten Bildes im Inhomogenitätsbereich einhergeht.

c) Zinn.

Mit Zinn waren früher (a. a. O. II.) zwei Versuche gemacht, welche eine sichere Entscheidung nicht gestatteten. Nun sind sieben weitere Versuche, darunter einer ohne Feld, abwechselnd mit Kontrollmessungen mit Silber und Kupfer ausgeführt worden. Wie in der vorläufigen Notiz mitgeteilt, verbreiterten sich die Sn-Niederschläge mit längerer Entwicklung recht beträchtlich. Dies kam, wie sicher aufgeklärt ist, durch zu hohe Strahldichte. Zinn ist zunächst mit einer Oxydschicht bedeckt, welche die Atome nicht hindurch läßt. Man muß auf über 1200° erhitzen, bis merkliche Verdampfung eintritt. Dann nimmt die Verdampfung plötzlich ganz außerordentlich zu, man muß die Temperatur des Öfchens um 200—300° erniedrigen. Offenbar wird das Oxyd im Hochvakuum reduziert oder durch das Hin- und Herlaufen des geschmolzenen Zinns im Öfchen[1]) mechanisch entfernt. Bei schnell hintereinander folgenden Versuchen ohne neue Beschickung des Öfchens fällt die anfängliche Überhitzung fort, die Oberfläche oxydiert sich an der Luft nur langsam. Alle Versuche ergaben nun eindeutig *keine* Beeinflussung des Atomstrahls durch das Magnetfeld: Fig. 21 auf Taf. V gibt einen Versuch mit Feld.

---

[1]) Vgl. E. Tiede u. E. Birnbräuer, Ztschr. f. anorgan. Chem. 87. S. 129. 1914.

Überraschende Bilder ergaben sich bei Verdampfung mit sehr hoher Strahldichte (Fig. 22, Taf. V). Bei der Entwicklung des unsichtbaren Niederschlags erschien fast momentan ein Profil des ganzen Feldraumes; die hintereinander herlaufenden Atome stören sich, der Atomstrahl verbreitert sich und „photographiert“ so als Schattenbild das Profil der Polschuhe. Der eigentliche Strich, das Spaltbild selbst, erscheint dabei als Negativ, es entwickelt sich nicht. Gleichzeitig sieht man auch aus dieser Photographie — die mit Magnetfeld 200000 Gauß cm^{-1} aufgenommen —, daß das Spaltbild vollkommen glatt an der Schneide vorbeiläuft, also keine Beeinflussung vorhanden ist.

d) Blei.

Zu den 5 Versuchen mit 100000 Gauß cm^{-1} der a. a. O. II Mitteilung wurden zwei weitere mit starkem Feldgefälle hinzugefügt. Die Fig. 23 auf Taf. V gibt einen *ohne Entwicklung* erhaltenen Niederschlag; um ihn genügend dick zu bekommen, mußten 2 Verdampfungsversuche auf dasselbe Plättchen ausgeführt werden. Dies ist mit der Anordnung ohne irgendwelche Bedenken möglich, da das Plättchen relativ zum Feld starr gehalten ist. Man kann aber die erforderliche Menge nicht in einem Versuch verdampfen, da der Spalt völlig zuwachsen würde. Das Niederschlagsplättchen aus 0,2 mm dickem Spiegelglas ist mit flüssiger Luft gekühlt. Das frühere Ergebnis: *Keine Einwirkung des Magnetfeldes* ist also völlig bestätigt.

e) Antimon und Wismut.

Es wurden 5 Versuche mit *Antimon* ausgeführt, davon drei mit Magnetfeld 200000 Gauß cm^{-1}. Die Verdampfungstemperatur lag zwischen 400 und 500° C, das Auffangeplättchen war mit flüssiger Luft gekühlt. Fig. 27 zeigt einen Versuch mit Feld. Der Niederschlag war ohne Entwicklung gut sichtbar als gerader Strich. Während der ohne Feld aufgenommene

Niederschlag nicht verdickt wurde, entwickelte man den mit Feld, um eine eventuelle schwache Beeinflussung doch sichtbar zu machen: Der Strich blieb absolut gerade: es tritt keinerlei Beeinflussung des Strahls durch das Feld ein. Bezüglich der Frage, ob der Strahl aus Atomen oder Molekülen besteht, siehe das folgende Kapitel.

Auch *Wismut* wurde auf gekühlten Plättchen aufgefangen. Es ergab sich stets — 7 Versuche mit Feld und Kontrollversuch mit Silber — außer dem unabgelenkten Strahl ein außerordentlich stark angezogener Strahl. Fig. 25, 26 auf Taf. V zeigt zwei Bilder. Eine nähere Diskussion sei zurückgestellt, bis weitere Versuche vorliegen. Auch hier sei nochmals auf die äußerst auffallende Entwicklungsanomalie hingewiesen: im durchfallenden Licht ist die Mitte des unabgelenkten Strahles hell, begrenzt von dunklen Rändern: *sicherlich keine* Aufspaltung! Und weiterhin sieht man sehr deutlich das Herauslaufen des abgelenkten Strahls aus dem unabgelenkten an der Verminderung der Niederschlagsdichte.

f) Nickel.

Mit Nickel (chemisch reinstes Metall von W. C. Heraeus, Hanau, vakuumgeschmolzen) wurden 11 Versuche gemacht, darunter zwei ohne Magnetfeld. Verdampft wurde $1^1/_4$ bis 2 Stunden bei einer Heizung von etwa 130 Watt; das entspricht einer Temperatur von rund 1400—1500°; gemessen wurde die Temperatur nicht. Die Inhomogenität bei 2 Versuchen war 100000, bei den übrigen 200000 Gauß cm^{-1}. Sämtliche Niederschläge mußten entwickelt werden, jedoch kam das Bild stets nach sekundenlanger Entwicklung schon ganz stark heraus. *Alle mit Magnetfeld gemachten Aufnahmen zeigten eine außerordentlich starke Beeinflussung des Atomstrahls durch das Feld*: Der Niederschlag war zunächst nach beiden Seiten sehr stark verbreitert, so daß sich stets die Konturen der Magnetpole abzeichneten. Da die Verteilung der Inhomogenität bei dem weiten (1,1 mm) Abstand der Polschuhe zu ungünstig ist, ergab sich in der Mitte nur ein kurzer dicker verwaschener Klecks. Es wurden daher die neun übrigen Versuche mit dem engen Abstand gemacht, wo sich eine starke Beeinflussung des Silberatomstrahls auf über 1 mm Länge ergeben hatte. Schon der erste Versuch mit dieser Anordnung zeigte deutliche Struktur: der mittler verbreiterte Teil ließ deutlich 3 Intensitätsmaxima erkennen, die bei einem Versuch, Fig. 28a auf Taf. IV, sich auch recht gut entwickelten. Es sei dieser Versuch besprochen an Hand eines stark schematisierten Bildes, Fig. 27. Man erkennt zunächst die beiden Polschuhe mit dem Quarzfaden. Der eine Teil des Spaltpolschuhes war etwa 0,25, der andere etwa 0,17 mm von der Mitte des Strahls entfernt. Bei der Entwicklung des Niederschlags erscheinen zuerst die beiden Enden und sofort darauf drei diskrete Striche in der Mitte, davon einer an Stelle des unabgelenkten Strahles. Bei stärkerer Entwicklung *verbreitern* sich die beiden Enden und die beiden abgelenkten Strahlen, wähend der mittlere Streifen scharf bleibt. Es entstehen dann erst die beiden breiten Schwänze *ss* gegenüber den Ecken des Spaltpoles, welche sich nun aber sehr schnell dick entwickeln, sowie die ausgezogenen Verbreiterungen am Schneidenpol *s' s'*.

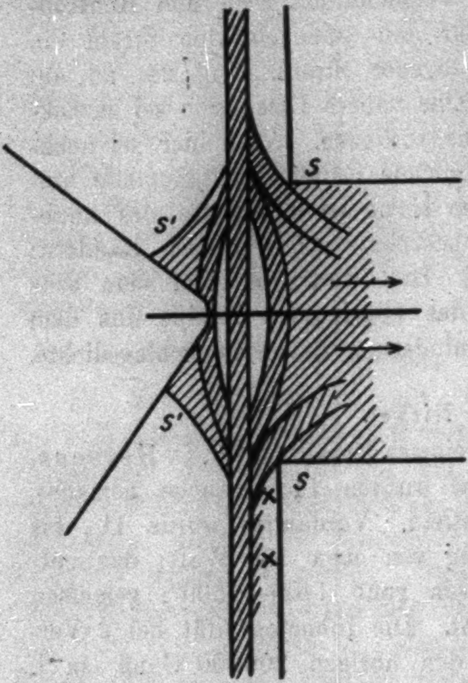


Fig. 27.

Die Mikrophotographie zeigt außer dem Schatten des Fadens in der Mitte noch einen Schattenstrich gerade an der Grenze der Aufspaltung, welcher von einem kleinen Faden an der einen Ecke des Spaltpols herrührt (zu dessen Markierung) und einem breiteren Schatteneinschnitt; letzterer rührt von einer Unebenheit des einen Teils des Spaltpols her; und sein Auftreten zeigt, daß auch der Teil des Strahls, welcher in 0,15 mm Entfernung von dem flachen Polschuhteil entfernt vorbei ging (× × in der schemat. Fig. 27) schon durch das Feld ganz beträchtlich verbreitert ist. Das ohne Feld aufgenommene, gleichfalls sehr starke — wohl sogar stärker als der Magnetversuch — entwickelte Bild der Fig. 28 b der Tafel zeigt die wahre Breite des unbeeinflußten Strahls und die Fig. 28 c der Tafel gibt einen *unmittelbar anschließend* an die beiden Nickelversuche ausgeführten Silberversuch mit Feld, bei welchem höchstens eine nur sehr geringe Verbreiterung der beiden Enden vorhanden ist.

Werden die Niederschläge noch stärker entwickelt, so verbreitert sich der *abgestoßene Strahl* zu einem fast 3 mm breiten Schwanz (⇉ der schematischen Figur), in dem aber bis jetzt keine Struktur mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die beiden Schwänze (schematische Fig. *s*, *s*) gegenüber den Ecken des Spaltpols müssen wohl als Ablenkung in der da recht beträchtlichen Inhomogenität angesehen werden, man möchte in ihnen also vorerst nicht eine Andeutung eines weiteren Aufspaltungsgliedes sehen; für dieses scheinen aber die in ihrer Ausdehnung durch die Schneide begrenzten Schwänz *s′ s′* der schematischen Figur zu sprechen.

Die Verbreiterung —► *des Atomstrahls spricht ebenfalls für die Anwesenheit von Atomen mit sehr starkem Moment.* Solche Atome werden schon nach kurzer Laufstrecke im Magnetfeld so stark abgelenkt sein, daß sie in den Ausschnitt des Spaltpols kommen und in dem da herrschenden sehr schwachen Feldgradienten tangential weiter fliegen. Da sich über diese die Atome lagern, welche mit etwas schwächerem Moment erst nach größerer Laufstrecke so stark abgelenkt ist, ist klar, daß eine quantenmäßige Struktur verwischt sein muß. Die den abgestoßenen Atomen korrespondierenden angezogenen fallen auf die Schneide und gehen somit verloren. Man hat, bis jetzt leider ohne Erfolg, versucht, Aufspaltungsbilder mit klareren Einzelheiten zu bekommen; doch ist von weiteren etwas modifizierten Versuchen Aufklärung zu erhoffen.

Von den 9 Versuchen zeigen drei sehr deutlich die drei diskreten Strahlen, andere nur die ganz starke Verbreiterung; ein gutes Bild zu erhalten, hängt vom Zufall ab, es muß gerade eine bestimmte Niederschlagsdicke erreicht sein; die Entwicklung eines feines Striches hängt nämlich stark davon ab, ob in seiner Nähe auch Kristallisationskerne liegen: hat man — wie bei Nickel — schmale und breite belegte Flächen nebeneinander, so entwickeln sich letztere viel schneller, auch wenn erstere dicker belegt sind.

Die Ausmessung des abgelenkten Streifens, unter dem Mikroskop an dem Originalplättchen gut möglich, ergibt eine Verlagerung desselben um etwa 0,18 mm, gegen 0,12 mm bei dem Silberversuch.

g) Eisen.

Die Verdampfung von Eisen in genügender Strahldichte verlangt Temperaturen solcher Höhe, welche ein Öfchen nur einmal aushält. Das Öfchen muß immer mit Al_2O_3 dick ausgestrichen sein, da die Marquardtsche Masse durchfressen wird. Die Verdampfungstemperatur lag wesentlich über dem Schmelzpunkt des reinsten, vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisens (von Herrn Dr. F. Specketer von Griesheim-Elektron freundlichst zur Verfügung gestellt); die Marquardtsche Masse selbst wurde so weich, daß das Öfchen sich deformierte (Energiezufuhr 190—200 Watt); es hielt meist 2 Stunden. Der Niederschlag war bei allen 4 Versuchen zunächst unsichtbar, erschien aber im Entwickler *schnell zunächst als feiner gerader Strich gleichmäßiger Stärke*, zu dünn, um photographisch aufgenommen werden zu können; mit fortgesetzter Entwicklung zerreißt der anfänglich zusammenhängende Strich in einzelne Flecken, welche sich nur schwach verstärken. Fig. 29 auf Taf. V zeigt ein solches Bild.[1] Es ist so lange weiter entwickelt worden, bis das Plättchen stark verschleierte. Man erkennt aber doch deutlich an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle das gerade Durchlaufen des Strichs durch den Inhomogenitätsbereich. Es wurde niemals weder eine Verbreiterung, noch eine Intensitätsverminderung an dieser Stelle beobachtet, so daß eine *magnetische Beeinflußbarkeit des Eisenatoms bisher nicht festgestellt werden konnte.*

§ 10. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wir besprechen znuächst die Versuche, welche ein eindeutiges und endgültiges Ergebnis geliefert haben. Das sind zunächst die Metalle *Kupfer*, *Silber*, *Gold*, deren vollständig übereinstimmendes Verhalten oben bereits diskutiert wurde: nicht nur *qualitativ* ergibt sich eine Aufspaltung des Atomstrahls in zwei Strahlen, deren einer im Sinn der Kraftlinien, deren anderer im Gegensinn der Kraftlinien abgelenkt wird. Auch *quantitativ* folgt aus der Größe der Aufspaltung ein gleiches wirkendes magnetisches Moment der Atome. Da an der Einatomigkeit[1] des Dampfes nicht gezweifelt werden kann (durch Dampfdichtemessungen scheint diese allerdings nur für Silber nachgewiesen), gehört das Moment zum Normalzustand. Die Aufspaltung in gleich große Anzahl angezogener und abgelenkter Atome war bereits a. a. O. II nachgewiesen. Diese Atome zeigen also ganz das Verhalten, welches die Richtungsquantelungstheorie von einquantigen Atomen oder allgemeiner solchen Atomen mit einem scheinbaren (effektiven) Moment von einem Magneton verlangt.

---

[1] Sämtliche Originale sind natürlich viel deutlicher!

Thallium verdampft gleichfalls einatomig. Wenn auch vorerst davon abgesehen wurde, quantitative Messungen auszuführen, so steht doch qualitativ die geringe magnetische Beeinflussung mit den Aussagen der erweiterten Richtungsquantelungstheorie und dem spektroskopisch bekannten Normalzustand in Übereinstimmung.

*Blei*dampf ist gleichfalls einatomig und von *Zinn*dampt kann dasselbe angenommen werden. Beide erleiden mit Sicherheit keine Beeinflussung durch das Magnetfeld. Die Blei- und Zinnatome im Normalzustand sind also unmagnetisch. Auch bei stark exponierten Aufnahmen, besonders mit Zinn ausgeführt, sind keine abgelenkten Atome zu sehen, die Konturen des Niederschlags sind im Bereich stärkster Inhomogenität vollkommen glatt ohne eine Andeutung eines Auslaufens oder *einer Intensitätsverminderung* oder einer Verbreiterung. Der Nachweis der Unbeeinflußtheit der Pb-Atome ist besonders dadurch recht sicher, daß die Atome bei viel niederer Temperatur als Silber und Kupferatome verdampft werden. Die Größe der Ablenkung ist nämlich cet. par. der Verdampfungstemperatur umgekehrt proportional. Bei Sn hätte ± $^{1}/_{2}$ Magneton sicher nachgewiesen werden können, dagegen würde $\pm {}^1/_2$ M. wohl vorläufig der Wahrnehmung entzogen.

---

[1] Zur Diskussion der Einatomigkeit im folgenden siehe H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 56. S. 320. 1908.

Wismut- und *Antimon*dampf enthält zweifellos auch Moleküle. Dies folgt aus Messungen der Dampfdichte (Molekulargewichtsbestimmungen) von Biltz und von v. Wartenberg[1]) mit Antimon und von Crafts und von v. Wartenberg mit Wismut. Wismutdampf enthält neben Mehrfachmolekülen[2]) auch Atome, während Antimondampf offenbar keine oder nur wenige Atome und kompliziertere Moleküle als Doppelmoleküle enthält. Das ist in Übereinstimmung mit Grotrians[3]) Untersuchungen über die Linien- und Bandenabsorption von Wismut und Antimon. Aus diesen Gründen ist eine endgültige theoretische Deutung der Bi- und Sb-Versuche unmöglich. Man muß versuchen, überhitzten Wismut- und Antimondampf herzustellen, da oberhalb 2000° C. die Dämpfe einatomig sind. Bei Antimon ist wieder auf die Sicherheit des Ergebnisses hinzuweisen, da es bei sehr niedriger Temperatur verdampft.

*Nickel*dampf wird ebenfalls als einatomig angesehen. Das Nickelatom im Normalzustand hat ein magnetisches Moment von mehreren Einheiten. Sicher nachgewiesen sind Einstellungen, welchen 0 und $\pm i$ Magnetonen (i etwa gleich 2) entsprechen, wahrscheinlich — wie oben schon an Hand der Aufnahmen diskutiert — ist das Gesamtmoment des Nickelatomes größer als 2 oder sind auch Atome noch höheren Moments da. Dieses Ergebnis bringt zwei neue Bestätigungen der Richtungsquantelungstheorie: Einmal ist auch hier eine Aufspaltung in einen angezogenen und einen abgelenkten Teil vorhanden und zweitens ist die bei geradzahligen Momentzahlen verlangte „Nullstellung" vorhanden. Außerdem ist das Auftreten der Nullinie aus den Aussagen des spektroskopischen Wechselsatzes zu erwarten. Nickel ist das erste Beispiel, in dem ein „Multiplett" direkt durch den Atomstrahlversuch nachgewiesen ist. Es ist zu hoffen, mit etwas geänderter Methodik ein vollständigeres Aufspaltungsbild zu erhalten.

---

[1]) Lit. und Näheres s. H. v. Wartenberg, a. a. O. Molekulargewicht des Antimon bei 1640° C. 284 (statt 120), des Wismuts bei 1650° C. 350 (statt 208).

[2]) Man kann schätzen, daß etwa 20 Moleküle im Atomdampf (oder umgekehrt) sich in unserem Bild noch *nicht* als Niederschlag bemerkbar machen würden.

[3]) W. Grotrian, Zeitschr. f. Physik 18. S. 169. 1923.

*Eisen*dampf wird als einatomig angesehen. Da eine Beeinflussung durch das Magnetfeld nicht gefunden werden konnte, ist das Eisenatom im Normalzustand unmagnetisch. Besonders auffallend scheint, daß von den nach der optischen Analyse des Spektrums¹) zu erwartenden magnetischen Zuständen, welche dem Normalzustand energisch außerordentlich nahe benachbart sind, im Atomstrahlversuch nichts wahrgenommen wird. Wenn auch diese Versuche noch weiterer Vervollkommnung bedürfen, so scheint doch auch der Hinweis erlaubt, daß die Spektrumanalyse und die Absorptionsmessungen deshalb einstweilen unvollkommen sind, weil sich letztere Messungen nur bis etwa 2500° A. erstrecken, bedeutend stärkere Absorptionen aber unterhalb 2200° A. liegen.²)

Verfasser möchte auch an dieser Stelle in aufrichtiger Dankbarkeit der Stifter gedenken, welche die Ausführung dieser Untersuchung ermöglichten: Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und ihrer beiden Ausschüsse, dem Hoshi- und dem Elektrophysikausschuß, dem K-W-Institut für Physik, Hrn. Kommerzienrat E. **Zentz** in München, der Firma **Messer** & Co. in Frankfurt a. M.

Besonderer Dank gebührt Hrn. A. C. **Cilliers** aus Stellenbosch (Südafrika) für seine erfolgreiche Mitarbeit bei den Vorversuchen und dem Institutsmechanikermeister Hrn. **Adolf Schmidt** für seine stete Hilfe.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut, September 1924.

---

1) W. **Grotrian**, H. **Gieseler** u. W. **Grotrian**, O. **Laporte**.
2) Noch unveröffentlichte Untersuchungen des Verfassers.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

5. *Über einige Anwendungen von Thermoelementen in der Meßtechnik der chemischen Großindustrie; von P. Gmelin.*

Ein registrierender Heizwertmesser. Ein Registrierapparat mit Alarm zum Nachweis von Sauerstoff in Wasserstoff, in Stickstoff und in Wasserstoff-Stickstoffgemischen.

Der Aufforderung, als Paschenschüler für die vorliegende Festnummer einen Beitrag aus dem Gebiete der technischen Physik zu liefern, kommt der Verfasser mit besonderer Freude nach, weil er ein gut Teil der Erfahrungen, die zur Durchführung der hier beschriebenen Methoden notwendig waren, seinem hochverehrten Lehrer verdankt, der bekanntlich die großen Vorzüge der Thermosäule vor anderen Meßgeräten für feine Temperatur- und Strahlungsmessungen schon frühe erkannt und ihre Empfindlichkeit aufs höchste Maß gesteigert hat.

Die quantitative Überwachung und die Sicherung der zur Ammoniaksynthese nach Bosch-Haber notwendigen Gaserzeugungs-, Reinigungs- und Kompressionsbetriebe nebst den dazugehörigen Kraftzentralen erfordert die dauernde Mitarbeit des wissenschaftlichen technischen Physikers. Neben der Erforschung der vielen, für den chemischen Prozeß lebenswichtigen physikalischen Vorgänge ist die Schaffung objektiv und selbsttätig aufzeichnender Meßapparate zur Verteilung der benützten Energien und Gasmengen auf die einzelnen Stufen des Prozesses und zur Kontrolle der Zusammensetzung der Gasgemische, ihrer Verunreinigungen und explosionsgefährlicher Beimengungen eine seiner wichtigsten Aufgaben. Bei der Durchführung der letztgenannten Aufgaben hat sich die Anwendung von Thermoströmen in vielen Fällen als die beste, ja häufig als praktisch einzig mögliche Lösung ergeben. Im folgenden sollen zwei praktisch mit gutem Erfolg durchgeführte Anwendungen kurz beschrieben werden und zwar:

I. Ein Apparat zur Registrierung des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff und Wasserstoff–Stickstoffgemischen und Stickstoff.

II. Ein registrierender Heizwertmesser für brennbare Gasgemische.

I. Apparat zur Registrierung des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoffgemischen.[1]

1. *Zweck des Apparates.* Die chemischen Analysenmethoden, und mögen sie noch so sicher und empfindlich sein, sind nicht ausreichend, sobald es gilt, gewisse Veränderungen in der Zusammensetzung eines fortlaufend hergestellten chemischen Produktes sofort zu bemerken. Das Bedürfnis, sofort eine Analyse zu haben, ist in der chemischen Industrie sehr vielseitig vorhanden, besonders in den Betrieben, wo Gase hergestellt und verarbeitet werden. Ohne auf einzelne Beispiele einzugehen, mögen hier als Gruppenbeispiele genannt werden: Die quantitative Verfolgung der Zusammensetzung von Gasgemischen, das Auftreten bestimmter Verunreinigungen und die Bildung explosibler Gemische. Der letztgenannte Fall ergab als wichtigster den Anlaß zur Ausbildung des hier beschriebenen Apparates zunächst für registrierende Analyse von Elektrolytwasserstoff auf Spuren von Sauerstoff. Dabei wurden an den Apparat folgende Anforderungen gestellt:

1. Selbsttätige Aufzeichnung des Sauerstoffgehalts in beliebiger Entfernung vom Apparat.
2. Alarmanzeige der Überschreitung eines bestimmten Sauerstoffgehalts (z. B. 2 Proz.).
3. Alarmanzeige etwa auftretender Störungen des Apparates (z. B. Ausbleiben des zugeleiteten Gases).
4. Der Apparat sollte ohne wesentliche Abänderungen auch allgemein brauchbar sein für Bestimmung des Gehalts

---

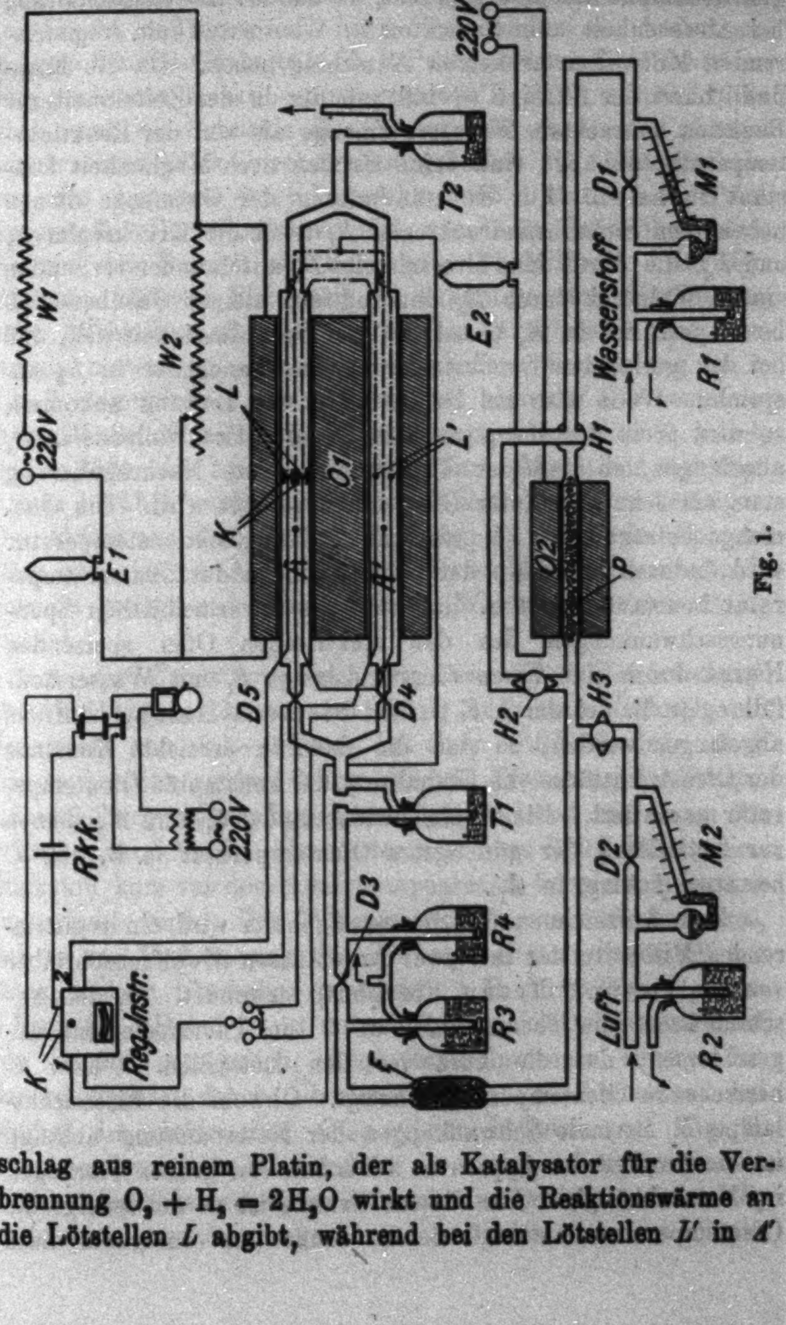
[1] Der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. geschützt als „Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von Gas- und Dampfgemischen an Bestandteilen, die exotherme Reaktionen eingehen“ ab 24. III. 1917 durch D. R. P. 303986 (Erfinder: Verfasser) und als „Einrichtung zur Messung des Gehalts von Gas- und Dampfgemischen“ usw. wie oben ab 26. VI. 1919 durch D. R. P. 333498. (Erfinder: H. Seiferheld, Paschenschüler und Verfasser.)

von Gas- und Dampfgemischen an Bestandteilen, die miteinander Reaktionen eingehen, außerdem zur fortlaufenden Registrierung des Sauerstoffgehalts von Stickstoff wie er nach dem Lindeschen Verfahren gewonnen wird.

2. *Prinzip des Apparats.* Zur Erfüllung der Forderungen 1—3 kam nur ein elektrisches Anzeigeinstrument in Betracht. Die vierte, Reaktionen der verschiedensten Art umfassende Forderung führte zur Ausnützung der betreffenden Reaktion der Bestandteile des Gemisches für die Anzeige in der Weise, daß die dabei auftretende (meist positive) Wärmetönung relativ verfolgt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktion (z. B. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$) an einer bestimmten Stelle eines mit konstanter Geschwindigkeit strömenden Probegasstroms durch Erhitzen und Einbringen eines die Reaktion beschleunigenden Katalysators (z. B. Platin) eingeleitet und fortlaufend aufrecht erhalten. Die Konzentration des Gemisches an dem betreffenden Bestandteil (z. B. Sauerstoff) wurde in der Weise aufgezeichnet, daß die Erhitzung des Katalysators mittels Thermoelementen laufend mit einem technisch durchgebildeten Millivoltmeter registriert wurde. Dabei wurde *besonderer* Wert darauf gelegt, den Katalysator und die Thermoelemente in möglichst beständiger, stets reproduzierbarer Form und mit möglichst kleiner Wärmekapazität herzustellen, um eine sichere und rasche Anzeige zu gewährleisten.

3. *Ausführung des Apparates für Sauerstoffanzeige in Elektrolytwasserstoff.* Der Apparat ist in Fig. 1 schematisch dargestellt, wie er für Elektrolytwasserstoff zuerst ausgeführt wurde. Der Wasserstoff tritt an dem Sicherheitsdruckregler R_1 vorbei durch die Glasdrossel D_1, die mit Strömungsmanometer M_1 versehen ist, über die Hähne H_1 und H_2 durch das Wattefilter F und die Drossel D_3 in die Sicherheitstauchung T_1 und verzweigt sich über die beiden gleichen Drosseln D_4 und D_5 in die in dem elektrischen Ofen O_1 befindlichen Hartglasrohre A und A', um schließlich durch die Sicherheitstauchung T_2 wieder vereinigt ins Freie zu strömen. In den Rohren A und A' befinden sich die unten näher zu beschreibenden Thermoelemente aus Kupfer- und Konstantandrähten mit den Lötstellen L und L', geführt in gasdichten Röhrchen aus Marquardtscher Masse (hier nur je zwei gezeichnet, in

Wirklichkeit je acht). In *A* tragen die Marquardtröhrchen über den Lötstellen einen etwa 10—15 mm langen Niederschlag aus reinem Platin, der als Katalysator für die Verbrennung $O_2 + H_2 = 2H_2O$ wirkt und die Reaktionswärme an die Lötstellen *L* abgibt, während bei den Lötstellen *L'* in *A'*



220V
W1
W2
220V
E1
L
K
O1
L'
E2
T2
220V
D5
D4
T1
Rkk.
220V
K
1
2
Reg.Instr.
D3
R4
R3
O2
p
H1
H2
H3
Wasserstoff
D1
M1
R1
Luft
D2
M2
R2

Fig. 1.

kein Platinniederschlag angebracht ist. Die Thermoelemente sind durch künstliches Altern bei etwa 400° C auf genau gleiche Empfindlichkeit gebracht, so daß sie in Gegenschaltung bei Abwesenheit von Sauerstoff in Wasserstoff am registrierenden Millivoltmeter keinen Ausschlag geben. Da die Empfindlichkeit der Anzeige sowohl von der in der Zeiteinheit zur Reaktion gebrachten Wasserstoffmenge als von der Reaktionstemperatur abhängt, sind beide Größen nach Möglichkeit konstant zu halten. Zur Konstanthaltung der Gasmenge dienen neben dem Sicherheitsdruckregler R_1 noch die Druckregler R_3 und R_4, die durch eine Drosselstelle D_3 miteinander verbunden sind. Während durch R_4 dauernd ein kleiner Gasüberschuß herausperlt, ist in R_3 gerade so viel Sperrflüssigkeit (Öl), daß bei der geringsten Drucksteigerung das Tauchrohr in R_3 anspricht. Wenn also ein Druckstoß in der Leitung ankommt, so wird er in der Hauptsache in R_3, der Rest vollends in R_4 abgefangen, so daß der Thermosäule ohne Nachregulierung stets ein sehr konstanter Gasstrom zugeführt wird. Die Gasmenge beträgt etwa 1 l pro Minute. Die Reaktionstemperatur wird dadurch innerhalb der Schwankungen der Zimmertemperatur konstant gehalten, daß man die unvermeidlichen Spannungsschwankungen des den elektrischen Ofen speisenden Netzes durch eine Eisenwiderstandslampe E_1 mit Wasserstofffüllung (z. B. bei der A. E. G. und Siemens-Halske käuflich) abgefangen werden, so daß die dadurch erreichte Konstanz der Ofenstromstärke die Einhaltung der konstanten Ofentemperatur garantiert. Die Abgleichwiderstände W_1 und W_2 dienen zur Einstellung der günstigsten Ofentemperatur (z. B. 350° C bei etwa 1 Amp. in E_1).

Zum Aufzeichnen des Sauerstoffgehalts wird ein registrierendes Millivoltmeter mit zwei Anschlüssen (Zweifachschreiber von Hartmann & Braun, Frankfurt) verwendet. An den Anschluß 1 ist die Thermosäule, an 2 ein Thermoelement angeschlossen, das die kurz vor den Lötstellen L bzw. L' herrschende Ofentemperatur anzeigt. Obwohl die Eisendrahtlampe E_1 normale Schwankungen der Netzspannung abfängt, ist die Anzeige des Apparates außerdem von groben Störungen im Netz abhängig. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Ofentemperatur mitzuregistrieren. Außerdem ermöglicht diese zweite Anzeige die Betätigung eines Alarms beim Sinken der Ofentemperatur unter den Reaktionstemperaturbereich (z. B. bei Ausbleiben des Stroms). Der Alarmkontakt ist nun so angebracht, daß er sowohl beim Überschreiten des höchst zulässigen Sauerstoffgehalts (z. B. 2 Proz.) als beim Unterschreiten der genannten Reaktionstemperatur (z. B. 320°) anspricht; er wird durch die Schneide des Zeigers und einem am Fallbügel angebrachten Nickelblechstreifen gebildet. Die Empfindlichkeit des Apparats ist so gewählt, daß 1 Millivolt = 1 Proz. Sauerstoff. Der Kontaktstreifen überdeckt dann für obiges Beispiel den Bereich von 2 bis etwa 15 Millivolt. Zur Erreichung höchster Sicherheit ist außerdem eine Alarmierung beim Ausbleiben oder bei zu starkem Anschwellen des Gasstroms notwendig. Die dafür geschaffene Vorrichtung ist in Fig. 2 eingezeichnet, wo das geeignet belastete Glockenmanometer M eine Metallscheibe s zwischen zwei Kontakten k_1 und k_2 spielen läßt, die beim Anschwellen bzw. Ausbleiben des Gasstroms berührt werden und mittels Relais den Alarm betätigen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der so gesicherte Apparat allen praktischen Anforderungen eines Elektrolytwasserstoffbetriebs genügt und ohne besondere Wartung sehr zuverlässig anzeigt.

4. *Der Registrierapparat für Sauerstoff in Lindestickstoff.* Derselbe Apparat konnte mit Erfolg auch zum Nachweis von Sauerstoff von 0,1—2 Proz. in einer Sticksoffanlage nach Linde benützt werden, indem der zur Erzeugung der Temperaturerhöhung notwendige Elektrolytwasserstoff aus einem für 2 Tage ausreichenden Gasometer von etwa 200 l Inhalt dem Stickstoff kurz vor dem Analysenapparat in konstantem Strome zugemischt wird. Der Wasserstoffzusatz wird so bemessen, daß er zur Verbrennung des Höchstgehalts an Sauerstoff mit einem kleinen Überschuß ausreicht, z. B. für 2 Proz. O_2 etwa 5 Proz. H_2. Dabei ist es notwendig, den Elektrolytwasserstoff von seinem gewöhnlich einige Zehntelprozente betragenden Sauerstoffgehalt durch Überleiten über Palladiumasbest bei 350° C im elektrischen Ofen O_2 zu befreien (vgl. Fig. 2). Die Anordnung für Stickstoff ist im übrigen dieselbe wie die in Fig. 1 für Wasserstoff, nur ist noch eine Dosierungsdrossel D_3 nach dem Ofen O_2 vorgesehen. Außerdem ist der Reak-

tionsofen durch Unterbringung aller Thermoelemente in einem einzigen Rohr wesentlich vereinfacht. In Fig. 3 ist ein Schaltbild der dafür konstruierten Thermosäule nebst einem Bild

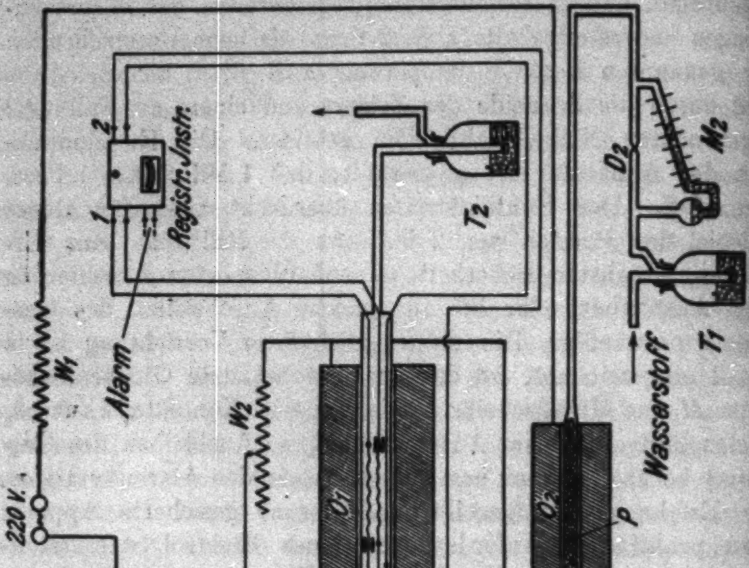
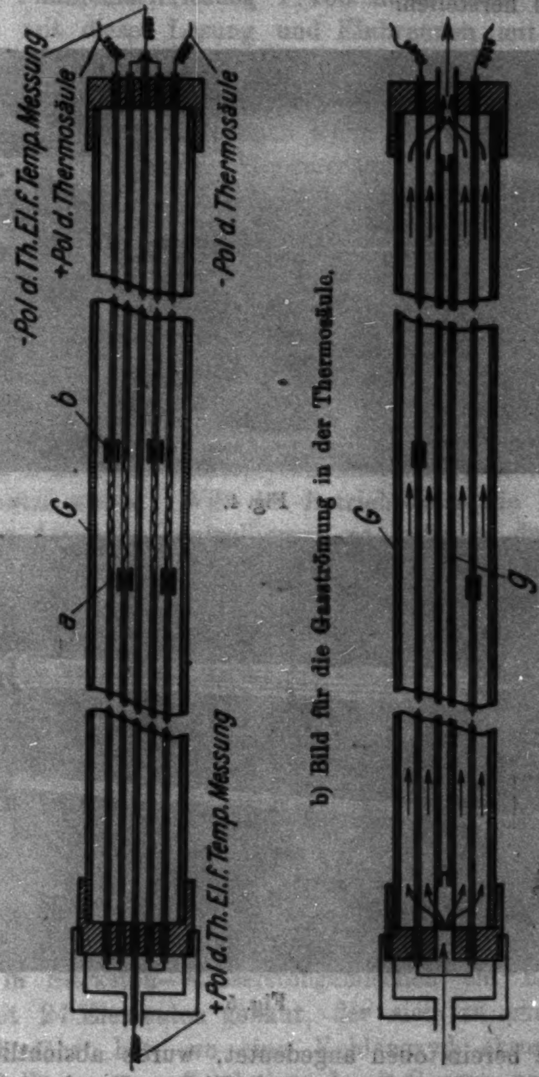

220 V.
W1
Alarm
Registr. Instr.
1
2
E
W2
O1
S
T2
D5
M
K1
J
K2
R3
R2
D4
220V
O2
P
D3
A
F
D1
M1
R1
Stickstoff
Wasserstoff
T1
D2
M2

Fig. 2.

für die Gasströmung gegeben, während Fig. 4 und 5 Ansichten eines Wärmetönungsofens und zweier Thermosäulen im Gasrohr zeigen (mit 24 bzw. 8 Elementen). Der Gasstrom umspült die einzelnen Elemente der Thermosäule so, daß das strömende Gas die Lötstellen so gleichmäßig abkühlt, daß am Millivoltmeter kein Ausschlag als Strömungseffekt in Erscheinung tritt. Die Lötstellen sind in zwei senkrecht zur Rohrachse in etwa 50 mm Abstand gelegenen Ebenen untergebracht und so geschaltet, daß auch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Ebenen, die normal in elektrischen Öfen be-


-Pol d.Th.El.f.Temp.Messung
+Pol d.Thermosäule
-Pol d.Thermosäule
b
G
a
+Pol d.Th.El.f.Temp.Messung
G
g

Schematischer Querschnitt durch eine Thermosäule.

a) Schaltbild der Thermoelemente.

b) Bild für die Gasströmung in der Thermosäule.

Fig. 8.

stehen, keine Thermokraft erzeugen, vielmehr nur die Reaktionstemperaturen sich addieren. Mit dieser Anordnung lassen sich sehr empfindliche Thermosäulen mit einer höheren Zahl von Lötstellen herstellen.

Fig. 4.

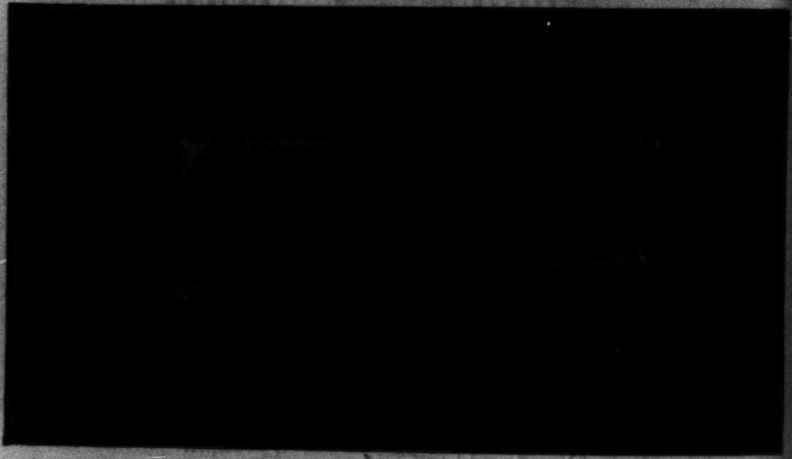


Fig. 5.

Wie bereits oben angedeutet, wurde absichtlich von der Verwendung einer höchstempfindlichen Katalysatorform, wie sie z. B. der Platinschwamm darstellt, abgesehen, vielmehr der Hauptwert auf eine in der Empfindlichkeit beständige, gut reproduzierbare Form gelegt. Als solche bewährte sich zunächst dünnes, gewalztes Platinblech. Da sich jedoch die für einen guten Wärmeübergang zum Marquardtröhrchen notwendige innige Berührung damit nicht erzielen ließ, wurde das Platin aus Platinchlorierlösung 1:100 durch etwa 10maliges Befeuchten mit dieser Lösung und Einbrennen mit Bunsenflamme aufgebracht. In reinen, kontaktgiftfreien Gasen wie Elektrolytwasserstoff und Lindestickstoff hielt sich die Empfindlichkeit der Thermosäule nach einer kleinen Senkung kurz nach der Inbetriebsetzung (Alterungserscheinung) unbegrenzt lang. In einem Kontaktgift (z. B. H_2S) in einem, geringe Spuren enthaltenden technischen Wasserstoff-Stickstoffgemisch war es notwendig, die Platinniederschläge von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Dies gelang in einfacher Weise durch Überleiten von reinem Wasserstoff mit einer Spur Luft während weniger Stunden. Um die Empfindlichkeit jederzeit rasch kontrollieren zu können, wurde in jedem Apparat die in Fig. 1 dargestellte, in der Beschreibung bisher übergangene Eicheinrichtung eingebaut, die z. B. beim Elektrolytwasserstoffapparat folgendermaßen benutzt wurde. Will der Betriebsleiter die Empfindlichkeit des Apparats kontrollieren, so leitet er durch Umstellen der Hähne H_1 und H_2 den Wasserstoff durch den ständig mitgeheizten Reinigungsofen O_2, in dem der im Wasserstoff etwa vorhandene Sauerstoff an Palladiumasbest bei etwa 350° C restlos verbrannt wird. Durch den Hahn H_3 gibt er über den geeichten Strömungsmesser (R_2, M_2, D_2) eine bestimmte Menge, z. B. 1 Proz. Sauerstoff in Form von 5 Proz. Luft aus einem Gasometerchen bzw. aus der Druckluftleitung zu und liest den nach etwa 20 Sekunden erfolgten Ausschlag am Registrierinstrument ab.

5. *Der Registrierapparat für geringste Sauerstoffspuren in Stickstoff-Wasserstoffgemischen.* Nach dem oben beschriebenen Einröhrensystem wurde z. B. zum Nachweis von $^1/_{100}$—$^1/_2$ Proz. Sauerstoff in Stickstoff–Wasserstoffgemischen ein Registrierapparat mit 24 Elementen gebaut, der sich an einer Stelle sehr gut bewährt hat, wo eine Kohlenoxyd absorbierende Kupferoxydullösung vor Oxydation durch Spuren von Sauerstoff unter allen Umständen geschützt werden mußte. Dabei war es notwendig, schon Sauerstoffgehalte von $^1/_{100}$—$^{10}/_{100}$ Proz. binnen 1 Minute zu bemerken, d. h. zu registrieren und bei

etwa $^5/_{100}$ Proz. zu alarmieren. Wir führen diese Ausführung des Apparats hier besonders an als Beispiel besonders rascher Anzeigen und hoher Empfindlichkeit der Meßmethode mit Registriermöglichkeit.

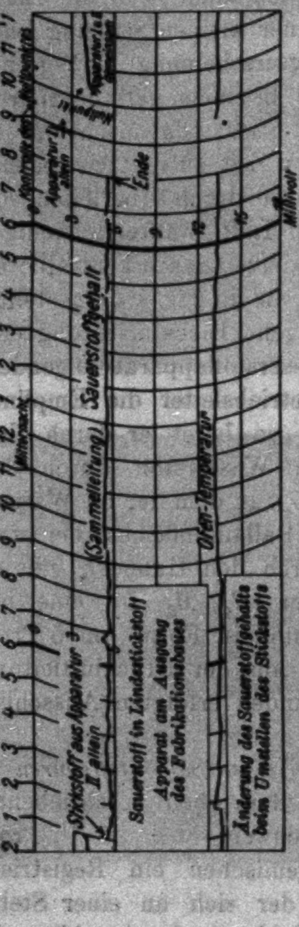


Fig. 6.

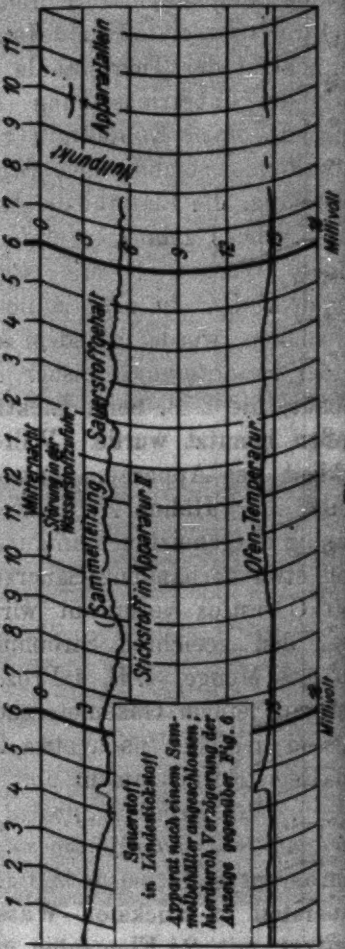


Fig. 7.

Einige Diagramme und Eichkurven (Fig. 6—13) mögen die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit des Meßprinzips für die verschiedenen Anwendungsgebiete zeigen. Die Diagramme sind den fortlaufend im Betrieb registrierenden Apparaten entnommen und dürften an Hand der aufgedruckten kurzen Bemerkungen ohne weitere Beschreibung verständlich sein.

Es sei noch besonders erwähnt, daß das beschriebene Meßprinzip in nahezu den gleichen Ausführungen wie den hier erwähnten auch für Registrierung anderer Gaszusammensetzungen anwendbar ist und bereits gute Dienste geleistet hat, z. B. für Ammoniak-Luftgemische (vgl. Fig. 11) und für den Nachweis von CO und H_2 in Rauchgasen. Ferner läßt

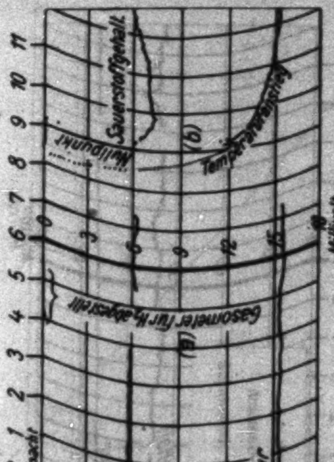


Fig. 8.

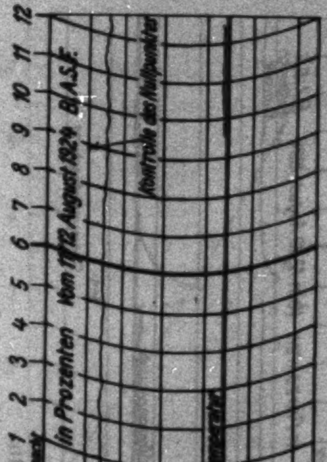


Fig. 9.

sich derselbe Apparat mit Anschluß an eine Wasserstrahlpumpe oder an einen Ventilationsschacht (Kaminzug) auch zum Nachweis von CO, H_2 und Gemischen aus diesen Gasen in bewohnten Räumen (z. B. Laboratorien) verwenden und kann

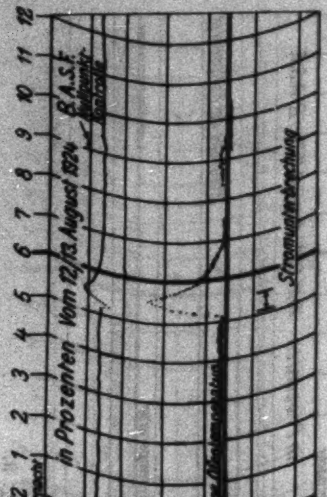


Fig. 10.

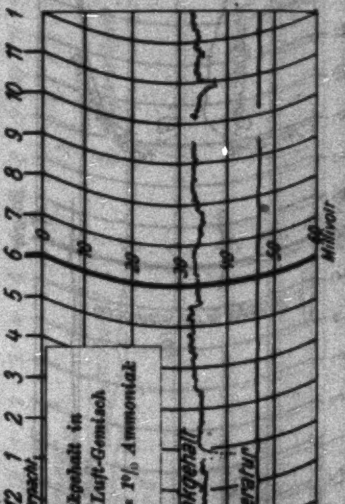
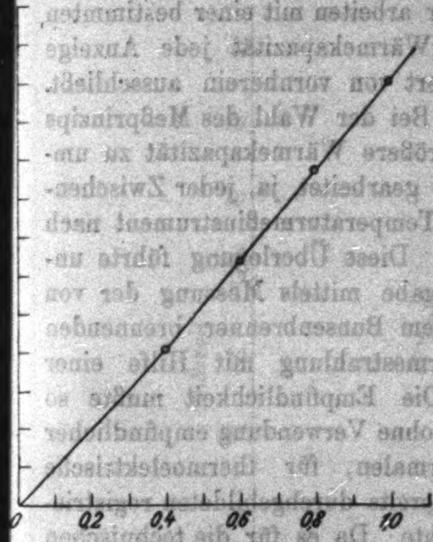


Fig. 11.

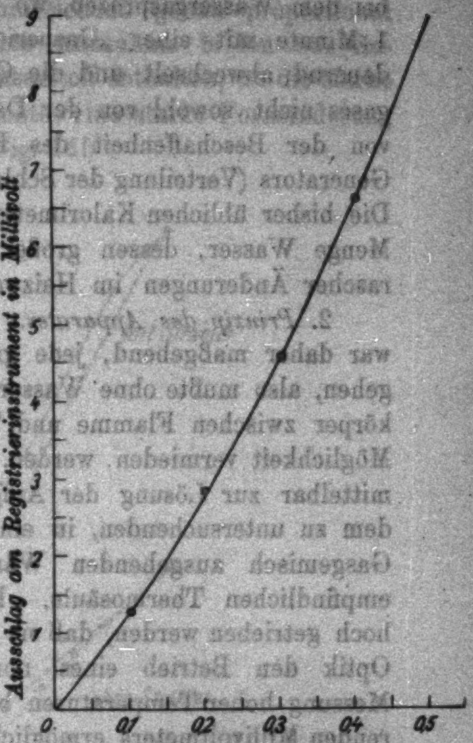
durch Betätigung von Alarmvorrichtungen Unglücksfälle (Explosion, Gasvergiftung) verhüten. Die Durchbildung des unter 5. genannten Apparates, eine Reihe wichtiger Versuche und tatkräftige Mithilfe im redaktionellen Teil dieser Arbeit ver-

danke ich Hrn. Dr. Albert Ernst (auch Paschenschüler) und spreche ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus.



°/₀ Sauerstoff in Stickstoff
ichkurve für Messung von Sauerstoff in Lindestickstoff
pparat m. Thermosäule aus 8 Elementen; Gasdurchgang 1500 ccm/min.

Fig. 12.



°/₀ Sauerstoff in Wasserstoff
Eichkurve für Messung von Sauerstoffspuren in Wasserstoff
Apparat mit Thermosäule aus 24 Elementen Gasdurchgang 2 l/min.

Fig. 13.

II. Der registrierende Heizwertmesser für brennbare Gemische.[1])

1. *Zweck des Apparates.* Der Apparat ist entstanden aus dem Bedürfnis nach einem Kalorimeter, das rasche Veränderungen im Heizwert von Gasgemischen selbsttätig aufzeichnet. Solche rasche Veränderungen treten z. B. besonders kraß auf

---

[1]) Der Badischen Anilin- u. Sodafabrik als „Verfahren und Vorrichtung zur Messung und Registrierung des Heizwertes von Gasgemischen" geschützt ab 29. I. 1921 durch D. R. P. 387728. Erfinder: Verfasser und H. **Seiferheld**, Ammoniakwerk Merseburg (Paschenschüler).

bei dem Wassergasprozeß, wo eine Heißblaseperiode von etwa 1 Minute mit einer „Gasperiode" von etwa 3—4 Minuten dauernd abwechselt und die Qualität des erzeugten Wassergases nicht sowohl von der Dauer dieser Perioden, als auch von der Beschaffenheit des Kokses und dem Zustand des Generators (Verteilung der Schlacke, Temperatur u. a.) abhängt. Die bisher üblichen Kalorimeter arbeiten mit einer bestimmten Menge Wasser, dessen große Wärmekapazität jede Anzeige rascher Änderungen im Heizwert von vornherein ausschließt.

2. *Prinzip des Apparates.* Bei der Wahl des Meßprinzips war daher maßgebend, jede größere Wärmekapazität zu umgehen, also mußte ohne Wasser gearbeitet, ja, jeder Zwischenkörper zwischen Flamme und Temperaturmeßinstrument nach Möglichkeit vermieden werden. Diese Überlegung führte unmittelbar zur Lösung der Aufgabe mittels Messung der von dem zu untersuchenden, in einem Bunsenbrenner brennenden Gasgemisch ausgehenden Wärmestrahlung mit Hilfe einer empfindlichen Thermosäule. Die Empfindlichkeit mußte so hoch getrieben werden, daß sie ohne Verwendung empfindlicher Optik den Betrieb eines normalen, für thermoelektrische Messung hoher Temperaturen bereits durchgebildeten registrierenden Millivoltmeters ermöglichte. Da es für die technischen Bedürfnisse vollkommen genügt, Relativwerte rasch und sicher zu bekommen, fiel uns der Verzicht auf eine absolute Messung des Heizwertes, die naturgemäß mit vorliegender Meßmethode nicht durchzuführen ist, nicht schwer. Zudem ist es jederzeit möglich, die Anzeigen des Apparates durch kurze Speisung der Flamme mit einem Gas von festem, bekanntem Heizwert in Wärmeeinheiten absolut zu eichen. Für eine einfache technische Durchführung mußte auch auf die Konstanthaltung der dem Brenner zugeführten Gasmenge verzichtet werden, da hierzu bei den vorkommenden relativ großen Veränderungen des spezifischen Gewichts komplizierte Anordnungen notwendig würden, vielmehr wurde der Druck vor der Brennerdüse konstant gehalten, was sich auf einfachste Weise mit einem kleinen Glockengasometer mit konstanter Belastung erreichen ließ. Versuche haben gezeigt, daß sich dieser Druck so wählen läßt, daß für verschiedene Gase bzw. Gasgemische die Ausschläge am registrierenden Millivoltmeter in den prak-

tisch vorkommenden Grenzen hinreichend genau proportional den Heizwerten erfolgen. (Eine Ausnahme bilden nur Gemische, die mehr als 87 Proz. Wasserstoff enthalten, wo die starke Änderung des spezifischen Gewichtes eine starke Formänderung der Flamme verursacht) (vgl. Fig. 16!)

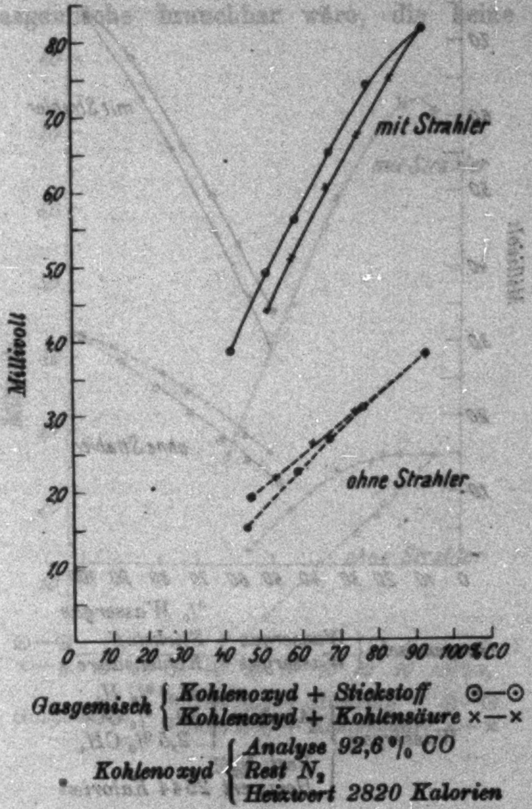
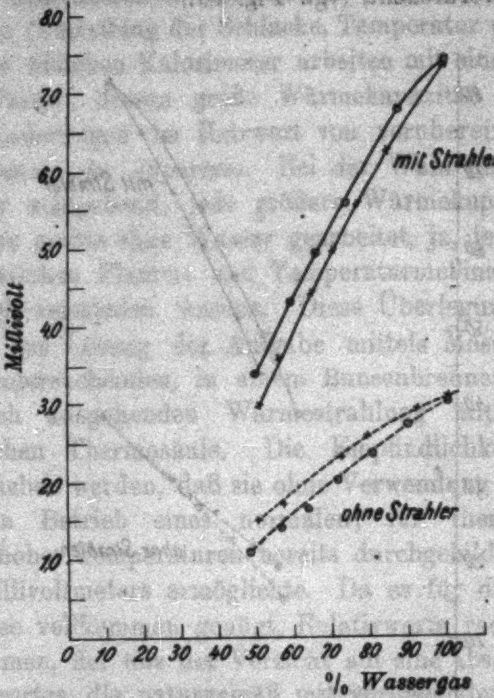


Fig. 14.

3. *Versuche über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Zusammensetzung und vom Heizwert des brennbaren Gasgemisches.* Vor Inangriffnahme der Konstruktion eines technisch brauchbaren Apparates war es notwendig, die Gesetzmäßigkeit, die zwischen dem Heizwert bzw. der Zusammensetzung des Gasgemisches und der beim Verbrennen bei konstantem Druck vor dem Brenner erzeugten Strahlung durch

Versuche aufzufinden. Während bei Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff in bestimmten Grenzen des Mischungsverhältnisses Proportionalität zu erwarten war, erschien eine solche von vornherein unwahrscheinlich bei Gemischen, die Komponenten mit selektiver Strahlung enthalten, wie z. B. CO_2 in Wasserstoff.



Gasgemisch { *Wassergas + Stickstoff* ⊙—⊙
Wassergas + Kohlensäure ×—×

Wassergas { *Analyse* { *41,3 % H_2*
39 % CO
2,5 % CH_4
Rest N_2
Heizwert 2544 Kalorien

Fig. 15.

Die Versuche über die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Zusammensetzung der Gasgemische ergaben so charakteristische Unterschiede, daß es sich wohl lohnt, sie hier in Kurvenform kurz zusammenzustellen. Es wurden Gase untersucht, wie sie in technischen Gasgemischen vorkommen und zwar Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wassergas, je mit Stickstoff bzw. mit Kohlensäure verdünnt. Die Gemische wurden mittels geeichten Strömungsmessern hergestellt und chemisch kontrolliert. Aus den gestrichelten Kurven der Fig. 14, 15 und 16 geht hervor, daß unsere Methode für Heizwertmessung in der vorliegenden einfachen Ausführung mit einfacher Flamme nur für Gasgemische brauchbar wäre, die keine selektive Strahlung enthalten. Da diese Bedingung nur in Ausnahmefällen erfüllt ist, mußte eine Abhilfe geschaffen werden durch möglicht weitgehende Beseitigung des Einflusses der selektiven Strahlung. Dies ist nur möglich durch Einbringen eines festen Körpers von möglichst kleiner Wärmekapazität in die Flamme, der, von der Flamme erhitzt, eine der schwarzen Strahlung möglichst nahekommende Strahlung aussendet und imstande ist, raschen Änderungen des Heizwertes schnell zu folgen. Als solcher Körper (Strahler) wurde eine kleine Wand aus sechs

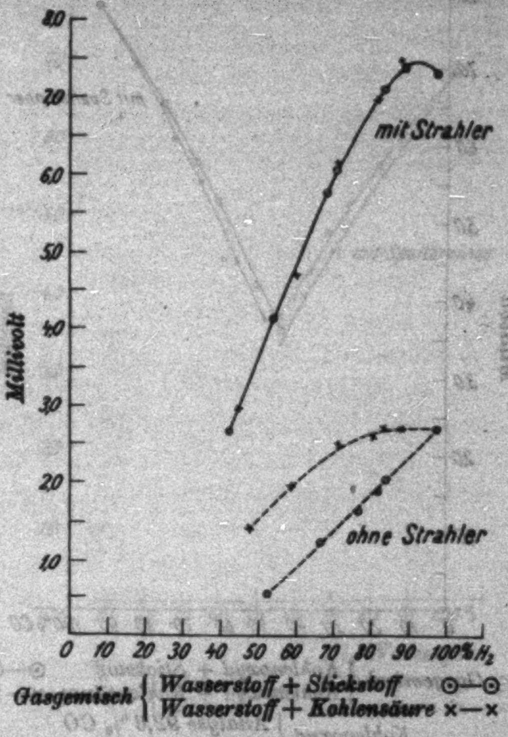


Fig. 16.

für andere Zwecke gerade vorhandenen dünnen Porzellanröhrchen von 0,8—1,8 mm Durchmesser (Marquardtröhrchen der Berliner Porzellanmanufaktur) gewählt, die unten näher beschrieben werden soll. Die ausgezogenen Kurvenbilder der Figg. 14, 15 und 16 zeigen die damit erreichten Resultate. Man erkennt hinreichend deutlich, daß mit „Strahler" in der

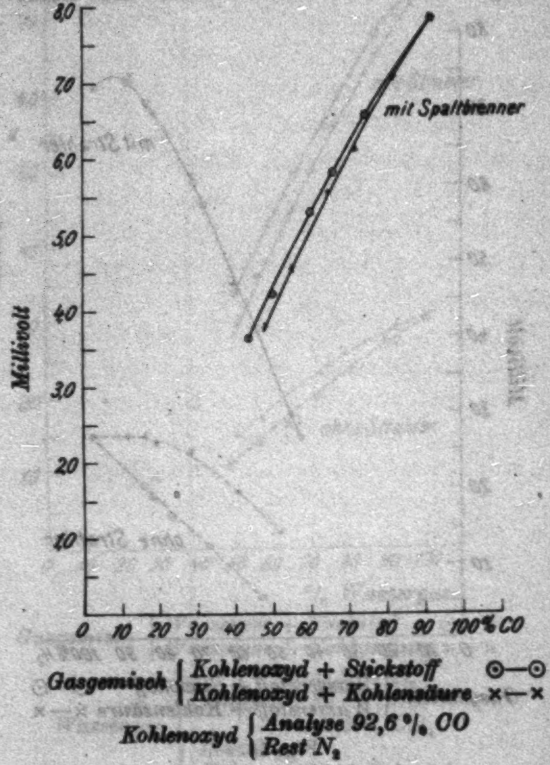


Fig. 17.

Flamme die Ausschläge der Thermosäule in erster, technisch ausreichender Annäherung bei gleichem Heizwert unabhängig von der Zusammensetzung des betreffenden Gemisches und damit in den praktisch vorkommenden Bereichen proportional dem Heizwert des Gemisches sind. Nur bei hochprozentigem Wasserstoff (über 87 Proz.) versagt die Methode, doch liegt für diesen Fall kein Bedürfnis für Heizwertmessung vor. Fig. 16.) Ferner trat durch das Einbringen des Strahlers eine (auf Grund des Strahlungsgesetzes erwartete) bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit ein. Um den Einfluß der selektiven Strahlung der vor dem Strahler noch verhältnismäßig dicken Flammenschicht weiter herabzusetzen, wurde die Brenneröffnung bis auf je 1 mm breiten Spalt zu beiden Seiten des Strahlers 10 mm tief mit Specksteineinsätzen abgedeckt, um die Flamme dünner zu machen. Die Figg. 17 und 18 zeigen, daß der Unterschied zwischen dem stickstoff- und kohlensäureverdünnten Gemisch kleiner geworden ist.

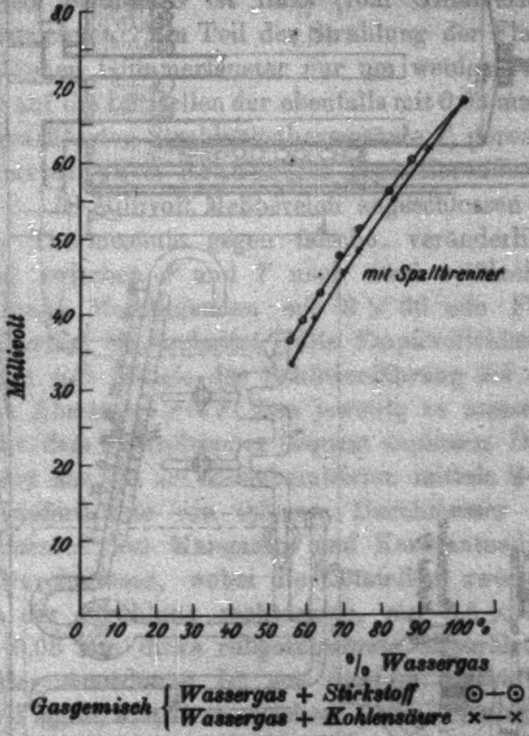
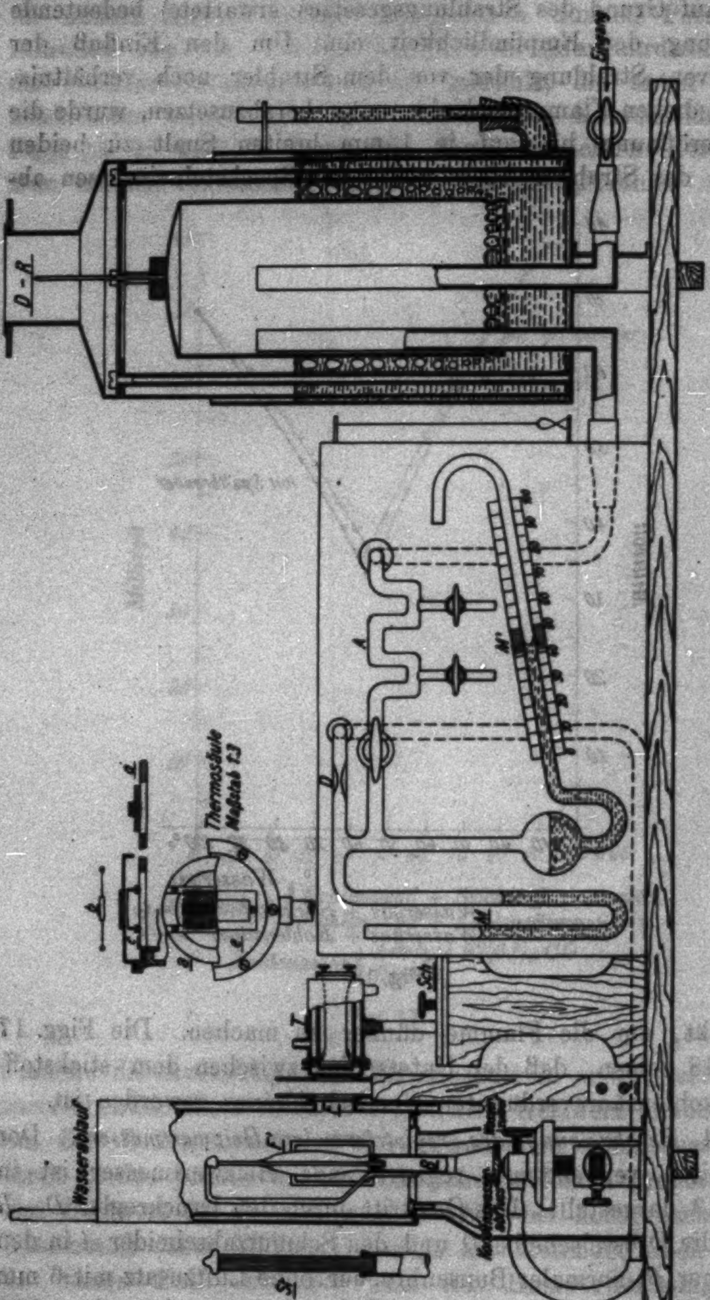


Fig. 18.

4. *Beschreibung des registrierenden Heizwertmessers.* Der technisch verwendbare registrierende Heizwertmesser ist in Fig. 19 dargestellt. Das Gas tritt durch den Druckregler *D—R* und die Drosselscheibe *D* und den Schmutzabscheider *A* in den Brenner *B* (normaler Bunsenbrenner ohne Luftzusatz mit 6 mm Düsendurchmesser und 11 mm Rohrlichtweite) ein, neben dem


Eingang
D-R
A
M'
M
D
Thermosäule Maßstab 1:3
Sch
T
Wasserablauf
F'
R

Strahlungskalorimeter. Maßstab 1:6

Fig. 19.

für besondere Fälle ein Zündflämmchen brennt. Der Brenner ist in einen wassergekühlten Metallzylinder mit Glimmerfenster F (8 × 30 mm) und Beobachtungsfenster F' (30 × 80 mm) untergebracht. Das 0,03 mm dicke Glimmerfenster und ein über die obere Öffnung des Zylinders gelegtes Netz schützen die Flamme vor Störungen durch Luftströmungen in der Umgebung. Der Strahler S ist links (vom Glimmerfenster aus gesehen) gezeichnet. Ein Teil der Strahlung der Flamme fällt, von dem dünnen Glimmerfenster nur um wenige Prozente geschwächt [1], auf die Lötstellen der ebenfalls mit 0,03 mm Glimmerblättchen geschützten Strahlungsthermosäule T, deren Klemmen an ein Hartmann & Braunsches registrierendes Millivoltmeter mit 0—18 Millivolt Meßbereich angeschlossen sind. Zum Schutz der Thermosäule gegen falsche, veränderliche Strahlungen sind zwischen F und T noch zwei weißlackierte oder polierte, dünne Metallblenden mit 8 × 30 mm Fenster auf einem Holzsockel eingeschaltet. Die Empfindlichkeit der Anordnung läßt sich mittels der Schlittenführung *Sch* durch Verändern des Abstandes F—T dem jeweilig zu messenden Gasgemisch bzw. dem Millivoltmeter bequem anpassen. Die Thermosäule besteht aus 30 auf Elfenbeinleisten mittels U-förmig gebogener Kupferdrähte von 0,5 mm Durchmesser befestigten Thermoelementen aus Manganin- und Konstantandrähten von 0,03 mm Durchmesser, wobei die Lötstellen zwecks besserer Aufnahme der Strahlung rechteckige, auf 0,6 × 4 mm ausgestanzte, 0,03 mm dicke rußgeschwärzte Silberbleche tragen. Die Art der Anordnung ist aus den im Maßstab 1 : 1 gezeichneten Figg. *a*, *b*, *c*, *d* zu ersehen. Durch Ausbildung eines Hartlötverfahrens mit einer elektrisch geglühten Chromstahldrahtschleife ist es gelungen, die Thermosäulen mit einer bis auf wenige Prozente stets reproduzierbaren Empfindlichkeit im Akkordlohn herstellen zu lassen. Die hohe erreichte Empfindlichkeit ermöglichte es, ohne teuere Linsen oder Spiegel auszukommen. Die vor der Glasdrosselscheibe D (2 mm Durchmesser) angebrachten Manometer M und M' dienen zur genauen Einstellung der für den Brenner geeignetsten Gasmenge und zur Kontrolle der Einstellung. Der Gasdruckregler ist eine oben und unten gut geführte Gasometerglocke, die durch ihre Sperrflüssigkeit (Öl) und eine Haube nach außen abgedichtet ist. Der Gasdruck wird durch den Einströmhahn, die Drosselscheibe und die Belastung der Glocke so eingestellt, daß dauernd etwas Gas aus den ringsherum angebrachten Löchern in den Haubenraum kollern kann, der mit der Atmosphäre durch eine weite Öffnung in Verbindung stehen muß. Das überkollernde Gas kann auch in einer Flamme verbrannt werden, die jedoch mit einer dauernd brennenden Zündflamme versehen sein muß, da das Überkollern die Flamme oft zum Erlöschen bringen würde. In allen Fällen, wo ein konstanter Gasometerdruck zur Verfügung steht, ist der Druckregler überflüssig.

---

[1] Gemessen wurde die Schwächung der Nernststiftgesamtstrahlung mit Rubensultrarotspektrometer, wobei sich im Gebiet von 1,2—5 μ für 0,035 mm im Mittel etwa 7 Proz. Schwächung ergaben.

5. *Praktische Meßergebnisse.* Zum Schluß soll die Brauchbarkeit des registrierenden Heizwertmessers mit einigen Diagrammen belegt werden.

Die Fig. 20 (Diagramm) zeigt die Anzeigen des Apparates im Vergleich mit einem gleichzeitig auf demselben Millivoltmeter registrierenden Junkersschen Kalorimeter. Beide Apparate waren an dieselbe Generatorgasleitung angeschlossen. Die Figg. 21, 22 und 23 dienen als Beweis für das rasche Folgen

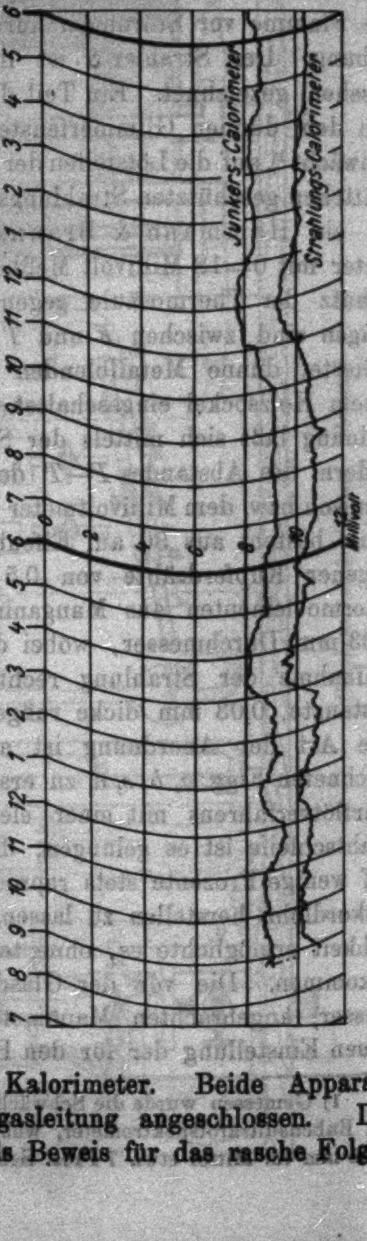


Fig. 20.

des Instruments bei schnellen Änderungen der Gaszusammensetzung. Der Apparat war unter Zwischenschaltung einer Kühlschlange zur Kondensation des gebildeten Wasserdampfes bei 20° an die Gasleitung eines Wassergasgenerators unmittelbar hinter dem Generator angeschlossen. Der Koksgenerator wurde abwechselnd 1 Minute mit Luft heißgeblasen und drei und mehr Minuten mit Dampf beschickt, wobei die Abhitzegase ins Freie entwichen, und das während der Gasperiode von 3 Minuten gebildete Wassergas durch besagte Leitung in einen Gasometer strömte. Der Heizwertmesser bekam also immer 3 Minuten Gas, so daß die Flamme brannte, dann 1 Minute Abluft, so daß die Flamme erlosch usw. Eine Zündflamme sorgte für sofortige Zündung nach der einminutigen Pause.

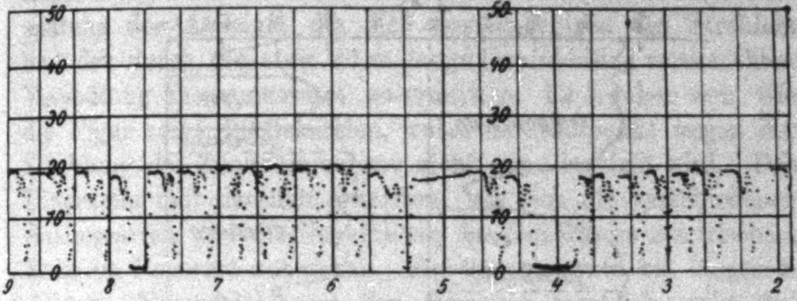


Fig. 21.

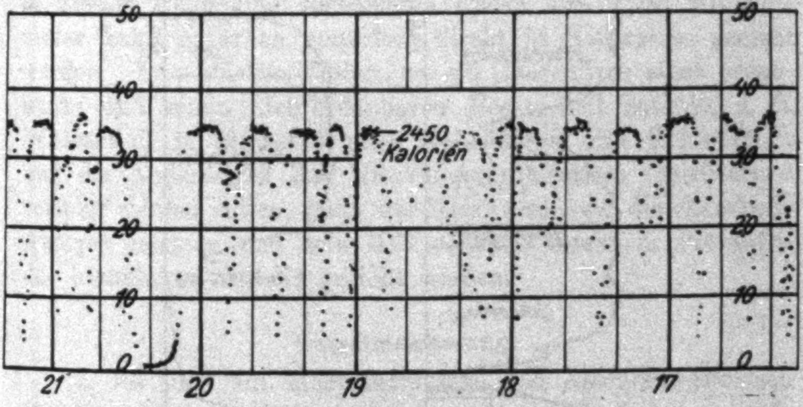


Fig. 22.

Man sieht aus den Diagrammen, daß die Anzeige genügend rasch folgt und ein Bild gibt von dem Verlauf des Wassergasprozesses, der mit chemischen Methoden niemals so rasch verfolgt werden könnte. Zu den Diagrammen ist noch folgendes zu bemerken: Der Vorschub beträgt 2 mm für eine Minute, die Aufzeichnungen (Punkte) erfolgen alle fünf Sekunden. Die

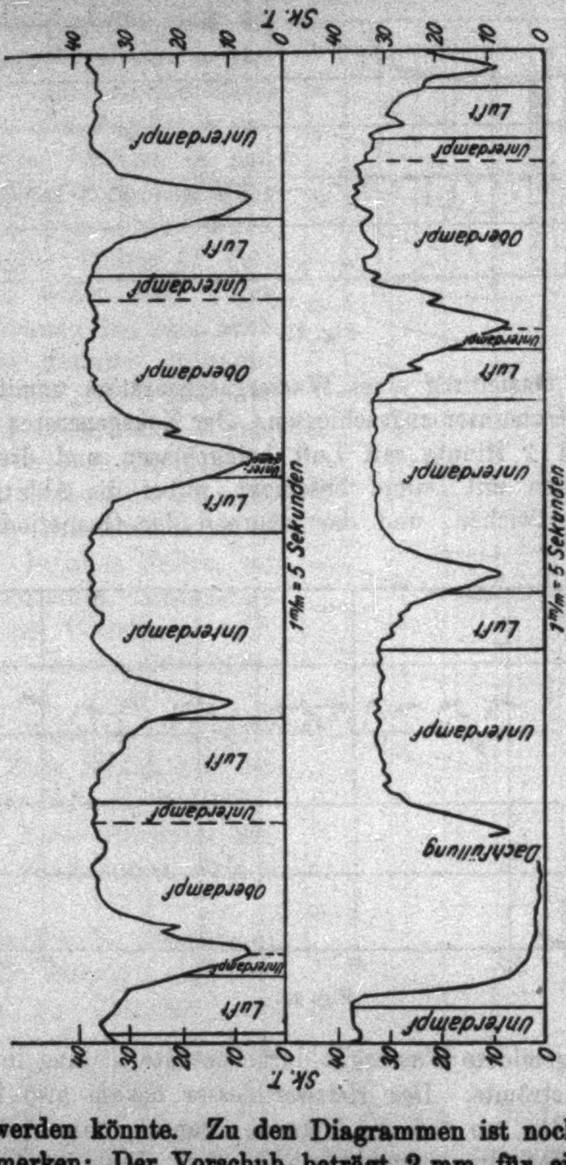


Fig. 23.

Empfindlichkeit des registrierenden Millivoltmeters von **Hartmann & Braun**, Frankfurt a. M., beträgt etwa 0,2 Millivolt für einen Teilstrich. Fig. 23 ist aus einem der Fig. 22 ähnlichen Diagramm zeitvergrößert herausgezeichnet, um die Verspätung der Anzeige, die sich aus derjenigen des Strahlers und der durch die etwa 20 m lange Gaszuleitung verursachten Verspätung zusammensetzt, zu ermitteln. Es ergaben sich, wie die Figur zeigt, 20 Sekunden, wobei der Nullpunkt wegen der Strahlung des Zündflämmchens nicht ganz erreicht wird. Das Diagramm läßt deutlich erkennen, wie sich die verschiedenen Gasungsarten und die Nachfüllung des Generators mit frischem Koks im Heizwert auswirken. Fig. 21 zeigt, wie bei längerem „Gasen“ (Dampfeinblasen) der Heizwert merklich sinkt (bei Zahl 5). Fig. 22 ist aus einem Betriebsdiagramm beliebig herausgeschnitten. Das Kalorimeter war dabei auf seine höchste Empfindlichkeit eingestellt und ergab etwa 70 Kalorien unteren Heizwert für einen Teilstrich. Es ist auch mit physikalischen, an sich rasch arbeitenden Methoden, z. B. mit registrierender Dichtemessung nicht gelungen, den Wassergasprozeß zu verfolgen. Der registrierende Strahlungsheizwertmesser füllt daher in diesem Falle eine vorhandene Lücke aus. Das Millivoltmeter kann natürlich empirisch direkt in Heizwerten geeicht werden. In einfachen Fällen, wo ein Gasgemisch einen brennbaren und einen nichtbrennbaren Bestandteil enthält, z. B. Wasserstoff in Stickstoff oder Kohlenoxyd und Kohlensäure und die Änderungen des Mischungsverhältnisses registrierend verfolgt werden sollen, kann der Heizwertmesser die chemische Analyse ersetzen und sein Millivoltmeter direkt in Prozenten des brennbaren Anteils geeicht werden.

Zusammenfassung.

I. Es wird ein Meßprinzip mit drei Ausführungsformen für die technische Anwendung zum Nachweis des Sauerstoffgehalts von Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff–Stickstoffgemischen mit Registrier- und Alarmvorrichtung beschrieben, wobei die Reaktion an einem Katalysator (hier Pt) und Thermoelemente in Verbindung mit einem technischen, registrierenden Millivoltmeter die Anzeige ermöglichen. Auf die in einzelnen Fällen bereits erprobte Brauchbarkeit des Apparats für andere

Gasgemische, z. B. für NH_3-Luft und für Rauchgase, wird hingewiesen.

II. Es wird ein technischer, empirisch zu eichender, schnell anzeigender Heizwertmesser für Gasgemische beschrieben, bei dem ein Teil der von dem in Luft brennenden Gasgemisch ausgehenden Wärmestrahlung mittels empfindlicher Thermosäule mit registrierendem Millivoltmeter und dadurch der Heizwert registrierend gemessen wird.

Dabei wird gezeigt, daß es notwendig ist, einen „Strahler“ von geringer Wärmekapazität (Porzellanröhrchen) in die Gasflamme einzubringen, um Falschzeigen bei Anwesenheit selektiv strahlender Gase auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Dabei ergab sich gleichzeitig eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit.

Als Beispiele für diese praktische Brauchbarkeit werden Diagramme für Generatorgas und für unmittelbar während des Erzeugungsprozesses aus dem Generator entnommenes, in der Zusammensetzung rasch wechselndes Wassergas beigebracht.

Die Versuche, die Konstruktion und die praktischen Anwendungen stammen aus dem physikalischen Laboratorium bzw. den Gasbetrieben des Oppauer Werkes der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.

Oppau, im Juli 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

6. *Bemerkungen über die Dissipation der Reaktionswärme;*

von M. Born und J. Franck.

In der neueren Literatur werden zwei Möglichkeiten diskutiert, wie die bei der Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül freiwerdende Energie (Reaktionswärme) dem sich bildenden Molekül entzogen wird. Die eine benutzt dazu Dreierstöße, d. h. sie setzt voraus, daß während des Zusammenstoßes der reagierenden Atome noch ein drittes an der Reaktion nicht teilnehmendes Atom in die Stoßsphäre kommen muß, das einen Teil der Energie, z. B. als Translationsenergie, mit sich fortführt.[1] Die zweite Möglichkeit besteht in der Annahme, daß bei der Molekülbildung Energie in Form von Lichtstrahlung emittiert wird.[2] Beide Auffassungen gehen dabei von der Vorstellung aus, daß ein Molekül nicht mehr innere Energie aufnehmen kann als einen Betrag, der gleich der Dissoziationsarbeit ist; sobald dieser überschritten wird, soll das Molekül in einer der Stoßdauer vergleichbaren Zeit wieder in Atome zerfallen. Man erkennt dann die Notwendigkeit der Abführung von Energie bei einem sich frisch bildenden Molekül, da dieses außer der Verbindungswärme noch die Translationsenergie der freien Atome in sich aufnehmen muß. Diese Vorstellung von der Unmöglichkeit eines Energiegehaltes eines Moleküls, der größer ist als die Dissoziationsarbeit, scheint uns nicht richtig zu sein, jedoch kommen wir aus anderen Gründen zu der Notwendigkeit von Dreierstößen bzw. Strahlung. Wir wollen im folgenden diese Gründe auseinandersetzen und zu zeigen suchen, wann Dreierstöße notwendig sind und wann Ausstrahlung anzunehmen ist.

---

[1] M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. 1. 337. 1920; K. F. Herzfeld, ebendort 8. 132. 1922.

[2] W. M. C. Lewis, Phil. Mag. 39. S. 26. 1920.

Ein Molekül vermag unter verschiedenen Umständen wesentlich mehr Energie aufzunehmen als der Dissoziationsarbeit entspricht. Als bekanntestes Beispiel möchten wir ein durch Elektronenstoß oder Lichtabsorption hoch angeregtes Molekül anführen. Z. B. absorbieren Wasserstoffmoleküle eine Reihe Lichtstrahlungen mit Wellenlängen zwischen 1200 A. und 800 A. und lassen sich dementsprechend durch Elektronenstöße zwischen ca. 10 und 16,5 Volt anregen. Die auf diese Weise aufgenommene Energie bei Stoßanregung ist 3—5 mal größer als die Dissoziationsarbeit. Daß unter diesen Bedingungen das Molekül, wenn keine Störung durch Stöße zweiter Art hinzukommt, nicht zerfällt, geht aus der Anregung der Emission des Viellinienspektrums hervor.[1]) Geradeso liegt es nach Stern und Volmer[2]) bei jeder photochemischen Zerfallsreaktion, wo der Primärprozeß in der Anregung eines Moleküls besteht und der Zerfallsprozeß (bei genügend großen Werten von $h\nu$) erst sekundär durch Zusammenstöße ausgelöst wird. Diese Beispiele lassen sich beliebig vermehren. Ihr Gemeinsames ist, daß die Hauptenergie im angeregten Molekül zur Anregung eines Elektronenquantensprunges verwandt wird. Aber auch wenn wir nur Schwingungs- und Rotationsenergie des Moleküls in Betracht ziehen, kann der Energieinhalt die Dissoziationsarbeit in neutrale Bestandteile übersteigen. Als erstes Beispiel betrachten wir die Schwingungsenergie einer Verbindung HCl. Diese kann ansteigen bis an die Grenze der Dissoziation der Verbindung in Ionen. Diese Dissoziationsarbeit ist aber um ein Mehrfaches größer als die Trennungsarbeit in neutrale Atome. Ferner kann auch bei einem nicht polaren Molekül zur Schwingungsenergie so viel Rotationsenergie hinzutreten, daß der Energiegehalt wiederum größer als die Dissoziationsarbeit ist.[3]) Dann hat man natürlich, wie

---

[1]) J. Franck, Phys. Zeitschr. 22. S. 467. 1921.

[2]) Stern u. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 19. S. 276. 1920.

[3]) Ist $U(r)$ die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Kernabstandes r, so ist die Energie des Moleküls bei einer stationären Rotation vom Drehmoment p und fehlender Schwingung (Nullniveau: getrennte, ruhende Atome):

$$W = U(r) + \frac{p^2}{2\mu r^2}, \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \tag{1}$$

in allen übrigen Fällen, ein endothermes Gebilde vor sich, das bei Zusammenstößen explosionsartig zerfallen, d. h. sich in

---

wo der Abstand $\bar{r}$ sich aus der Zentrifugalgleichung

$$\frac{p^2}{\mu \bar{r}^3} = U'(\bar{r}) \tag{2}$$

ergibt. Diese hat nur eine stabile Lösung, solange $\bar{r} < r^*$ ist, wo r^* die Wurzel der Gleichung

$$U' + \frac{r}{3} U'' = 0 \tag{3}$$

bedeutet. Der zugehörige Maximalwert der Energie ist nach (1) und (2)

$$W^* = U(r^*) + \frac{r^*}{2} U'(r^*). \tag{4}$$

Der Energieinhalt des Moleküls, d. h. die Energiedifferenz gegen das tiefste Niveau, ist:

$$E = W^* + D\,, \tag{5}$$

wo

$$D = -U(r_0), \quad U'(r_0) = 0 \tag{6}$$

die Dissoziationsenergie bedeutet.

Man sieht leicht, daß $E > D$ werden kann; um ein konkretes Beispiel zu haben, setzen wir

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \qquad m > n. \tag{7}$$

Dann wird nach leichter Rechnung

$$D = \frac{a}{r_0{}^m}\left(1 - \frac{m}{n}\right). \tag{8}$$

Die Gleichung (3) ergibt

$$\left(\frac{r^*}{r_0}\right)^{n-m} = \frac{n-2}{m-2}$$

und damit nach (4)

$$W^* = \frac{a}{r^{*m}}\left(1 - \frac{m}{n}\right)\frac{m-2}{2}$$

und nach (8)

$$E = D\frac{m}{2}\,. \tag{9}$$

Das Verhältnis des Energieinhaltes zur Dissoziationsarbeit hängt also nur vom Anziehungsexponenten ab.

Für die Trennung heteropolarer Verbindungen in Ionen ($m = 1$) wird also $E = \frac{1}{2} D$; der Energieinhalt ist kleiner als die Dissoziationsarbeit. Für $m = 2$ wird $E = D$; bei allen nicht polaren Verbindungen ist $m > 2$ anzunehmen, dann wird $E > D$, d. h. das Molekül kann mehr Energie aufnehmen, als die Dissoziationsarbeit beträgt.

neutrale Atome auflösen kann, die in unendlichem Abstand nicht relativ zueinander ruhen.

Trotzdem gehört in jedem Falle zur Molekülbildung eine Abführung von Energie; wir wollen dies zuerst für die Fälle zeigen, bei denen kein elektrisches Moment vorhanden, also Ausstrahlung unmöglich ist. Hierher gehört die Verbindung von neutralen Atomen oder Molekülen zu nicht polaren Molekülen. Solche Gebilde können zwar nach obigen Ausführungen mehr Energie enthalten als die Dissoziationsenergie, aber nur quantenmäßig ausgezeichnete, diskrete Werte. Da nun nach dem Impulssatz der Schwerpunkt der sich vereinigenden Teilchen vor und nach dem Stoß seine geradlinig gleichförmige Bewegung nicht ändert, so wäre ein Energiereservoir zur Aufnahme *beliebiger* Energiebeträge in Gestalt von (relativer) Translationsenergie nur vorhanden, wenn die Teilchen sich nach dem Stoß wieder voneinander entfernten; bleiben sie aber zusammen, so fällt diese Möglichkeit fort, es stehen nur die diskreten Energiewerte der stationären Zustände des gebildeten Moleküls zur Verfügung. Es können also nur solche Partikel zu einem neuen Molekül ohne Energieabfuhr zusammentreten, bei denen die Summe der chemischen Vereinigungsenergie und der relativen Translationsenergie der Teilchen vor dem Stoß genau gleich einer quantenmäßig ausgezeichneten Energiestufe des Moleküls ist. Da solche genaue Übereinstimmungen äußerst unwahrscheinlich sind, wird man für diese Gruppe von Molekülbildungen Abfuhr von überschüssiger Energie durch einen Dreierstoß annehmen müssen. Geradeso, wie bei der sensibilisierten Fluorescenz nachgewiesen wurde, daß bei der Übertragung der Anregungsenergie eines Atoms auf ein anderes überschüssige Energiebeträge als Translationsenergie abgeführt werden, wird auch bei der chemischen Bindung zweier Atome durch ein drittes, nicht mitreagierendes, aber beim Stoß beteiligtes Atom ein Reservoir geschaffen für überschüssige Energiebeträge bei der Einstellung eines bestimmten Quantenzustandes des entstehenden Moleküls.

Auch bei der Bildung polarer Verbindungen aus neutralen Atomen müssen wir aus den genannten Gründen die Mitwirkung von Dreierstößen annehmen, da man einsehen kann, daß auch hier das Auftreten von Strahlung ausgeschlossen ist. Zwar hat hier die Verbindung ein elektrisches Moment, aber die Atome oder Molekeln vor der Verbindung haben keines, und die Entstehung des Moments erfolgt durch einen Quantensprung, der nach dem Korrespondenzprinzip nicht spontan unter Ausstrahlung, sondern nur durch einen Stoß hervorgerufen werden kann. Nach dem Korrespondenzprinzip ist nämlich spontane Ausstrahlung nur möglich, wenn die Bewegung eines Elektrons vor und nach dem Stoß von gleichem Typus ist und sich durch dieselbe Fourierreihe darstellen läßt. Das ist nun hier, wo vor dem Stoß neutrale Atome ohne Moment, nach dem Stoß ein Molekül mit Moment vorhanden sind, sicherlich nicht der Fall. Wenn es sich um extrem polare Verbindungen (wie NaCl) handelt, bei denen im Augenblick der Reaktion ein Elektron von einem Atom zum andern herüberspringt und die dadurch entstehenden Ionen sich zum Molekül aneinander legen, kann man das sogar durch Erfahrungen belegen. Man müßte nämlich dann im analogen Fall, beim Zusammentreffen eines positiven Ions der Atomsorte *a* mit einem Atom der Sorte *b* den Prozeß erwarten, daß unter Ausstrahlung ein Elektronensprung von einem stationären Zustand des Atoms *b* zu einem stationären Zustand des Atoms *a* erfolgt, so daß jetzt *a* neutral und *b* ein Ion wird. Die Frequenz dieser Strahlung würde dann durch Kombination, z. B. eines *s*-Terms von *a* und eines *s*-Terms von *b* berechnet werden können. Solche Kombinationslinien hätten aber gefunden werden müssen, wenn sie existierten, da ionisierte Gasgemische oft spektroskopisch untersucht worden sind. Für die Bildung des Moleküls kann daher eine Ausstrahlung nicht wesentlich sein; damit soll natürlich aber nicht gesagt sein, daß als Folge der Reaktion nicht Lichtstrahlung auftreten kann. Solche Chemiluminiscenz erklärt sich, wie verschiedentlich gezeigt wurde, durch Bildung angeregter Moleküle oder Atome beim Dreierstoß unter Ausnützung der chemischen Energie. Immer aber müssen mindestens 2 von den 3 zusammenstoßenden Partikeln sich wieder trennen, damit bei Gültigkeit des Schwerpunktsatzes die Translationsenergie überschüssige Energiebeträge aufnehmen kann.

An die Stelle von Dreierstößen kann Strahlung treten bei der Vereinigung zweier entgegengesetzt geladener Ionen zu einem Molekül, sowie bei der Anlagerung eines Ions oder eines freien Elektrons an ein neutrales Atom oder Molekül. Diese Fälle sind analog der Einfangung eines freien Elektrons durch ein Ion; dabei sollten kontinuierliche Spektren auftreten analog denjenigen, die sich an die Seriengrenzen anschließen. Natürlich sind auch hier Dreierstöße möglich. Die relative Häufigkeit von Molekülbildung durch Strahlung zu der durch Dreierstoß ist hier eine Funktion des Druckes.

Göttingen im September 1924.

(Eingegangen 7. Oktober 1924.)

7. *Über die Verzögerungszeit bei der Funkenentladung;*

*von Kurt Zuber.*1)

---

§ 1. Unter Funkenverzögerung versteht man die Zeit, die zwischen dem Anlegen des Funkenpotentials oder einer größern Spannung an die Funkenstrecke und dem Übergang des Funkens vergeht.

Messungen von Verzögerungszeiten liegen schon vor. G. Jaumann2), der als erster solche Versuche ausgeführt hat, gibt Kurven an, die die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der angelegten Spannung ergeben. Er begnügte sich mit der Messung von einer einzigen Verzögerungszeit für jeweils eine bestimmte Spannung; seine Kurven weisen eine starke Streuung auf. Warburg3) hat dann die Erscheinung weiter untersucht. Als Resultat fand er, daß die Verzögerungszeit durch Bestrahlen der Kathode mit ultraviolettem Licht vermindert, eventuell sogar aufgehoben wird, ferner, daß sie in feuchter Luft geringer ist als in trockener.

§ 2. Erklärungsversuche für die Funkenverzögerung sind schon kurz nach ihrer Entdeckung aufgestellt worden.

W. Kaufmann4) erklärte die Funkenverzögerung mit Hilfe von thermodynamischen Überlegungen auf Grund der Annahme einer Umwandlungsarbeit, die vom System geleistet

---

1) Ende 1923 wurde das Physikalische Institut der Universität Zürich durch einen Brand schwer geschädigt. Es war mir deshalb nicht möglich, eine eigene Arbeit für die vorliegende Festschrift fertig zu stellen. Da ich aber in Erinnerung an die schöne und glückliche Zeit, die ich gemeinsam mit Hrn. Paschen in Tübingen verbringen durfte, bei der Ehrung Paschens nicht fehlen möchte, sei es mir gestattet, als Beitrag die Arbeit meines Schülers K. Zuber beizusteuern.

Edgar Meyer.

2) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. S. 656. 1895.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 59. S. 1. 1896; 62. S. 385. 1897.

4) W. Kaufmann, Wied. Ann. 2. S. 158. 1900.

werden muß, um das Gas aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand überzuführen.

Neuere Anschauungen, die sich an die Theorie des Funkenpotentials von **Townsend**[1]) anlehnen, erblicken in der Verzögerungszeit ebenfalls eine Periode, die der Funke zu seiner Ausbildung gebraucht, und zwar soll die Verzögerung diejenige Zeit sein, die notwendig ist, damit sich aus einigen wenigen primär vorhandenen Ionen oder Elektronen durch Stoßionisation eine für den Funkenübergang genügende Anzahl leitender Teilchen gebildet hat. Auch nach **Warburg**[2]) wäre die Verzögerungszeit die Zeit, die dieser Vermehrungsprozeß gebraucht. Da die Möglichkeit der Stoßionisation durch Ionen und Elektronen an die längs einer freien Weglänge durchlaufene Potentialdifferenz geknüpft ist, und da die Verteilung der Weglängen von Wahrscheinlichkeitsgesetzen beherrscht wird, so wäre zu erwarten, daß die Verzögerungszeiten selbst auch solchen Gesetzen gehorchen, d. h., daß sie nach dem Zufall verteilt sind. Nach **Peek**[3]) wäre die Verzögerungszeit bedingt durch die Bildung einer „Corona“, die nach seiner Meinung jedem Funkenübergang vorausgeht. N. **Campbell**[4]) ist auf Grund von Versuchen mit Spitzenelektroden zur Annahme geführt worden, daß wahrscheinlich zwei Arten von Verzögerungszeiten existieren, die sich beide überlagern, eine von konstantem Betrag, die andere von unregelmäßigem Charakter. Bei einer Spitzenfunkenstrecke befinden sich in der Nähe der beiden Elektroden Stellen großer Feldstärke, während in der Mitte der Funkenstrecke die Feldstärke geringer ist. Nach N. **Campbell** entsteht die Entladung in der Nähe der Elektroden, da hier allein eine genügend große Feldstärke zur Stoßionisation vorhanden ist; er glaubt in der regelmäßigen Verzögerungszeit diejenige Zeit erblicken zu können, die die Entladung braucht, um von den Stellen hoher Feldstärke zu Stellen niederer Feldstärke vorzuschreiten. Die unregelmäßige Verzögerungszeit käme dadurch zustande, daß an den Stellen hoher Feldstärke ein primäres Ion oder Elektron sein muß, das die Entladung auslöst. Das Vorhandensein eines Ions oder eines Elektrons an einem bestimmten Orte ist etwas Zufälliges, so daß daher die unregelmäßige Verzögerungszeit den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen wäre. Bei einer Kugelfunkenstrecke, deren Elektrodenabstand gering war gegen den Durchmesser der Elektroden, bei der also der Funkenübergang in einem merklich homogenen Feld vor sich geht, fand Campbell die regelmäßige und merkwürdigerweise auch oft die unregelmäßige Verzögerungszeit unmerklich klein.

---

[1] E. **Marx**, Hdb. der Radiologie 1. S. 283. Leipzig 1920.

[2] E. **Warburg**, Experimentalphysik 17. u. 18. Aufl. S. 392. Tübingen 1920.

[3] F. W. **Peek** jun., Dielectric Phenomena. New York 1915.

[4] N. **Campbell**, Phil. Mag. 38. S. 214. 1919.

Es könnte noch folgender Erklärungsversuch, der sich noch mehr an Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen anlehnt, aufgestellt werden. Damit sich ein Funken bilden kann, muß wohl folgendes erfüllt sein:

1. Es muß ein primäres Elektron vorhanden sein, das die Entladung auszulösen hat.

2. Dieses Elektron muß längs seiner freien Weglänge mindestens die zur Stoßionisation nötige Potentialdifferenz durchlaufen, und ferner müssen auch die von ihm erzeugten Ionen und Elektronen, sowie deren Nachkommenschaft so günstige Stoßbedingungen haben (hinreichend große frei durchlaufene Weglängen), um oft genug wieder ionisieren zu können. Sind dagegen die zufälligen Stoßbedingungen nicht so günstig, so wird sich ein großer Teil der stoßenden Teilchen „totlaufen“, die Ionenlawine wächst nicht genügend stark an, und die beginnende Entladung hört schon während ihrer Ausbildung auf.

Es ist wohl anzunehmen, daß nicht bei jedem primären Elektron alle diese Bedingungen erfüllt sind. Aus diesem Grunde müßte die Verzögerungszeit verschiedene Werte bei sonst gleichen Bedingungen annehmen. Ferner kann aus diesen Betrachtungen wohl sicher geschlossen werden, daß durch Verstärkung der primären Ionisation, z. B. durch ultraviolette oder radioaktive Bestrahlung, die Verzögerungszeit kleiner werden muß, da hierdurch eine größere Zahl primärer Elektronen zur Bildung des Funkens in Frage kommen.

§ 3. Die Ergebnisse von zwei neueren Arbeiten stehen nun in scheinbarem Widerspruch mit diesen Überlegungen. Pedersen[1]) fand nämlich, daß die Verzögerungszeit keine beträchtlichen Schwankungen aufweist, und daß sie unabhängig von der äußeren Bestrahlung ist. Er beschäftigte sich nur mit Verzögerungszeiten von der Größenordnung 10^{-8} Sekunden. Ein großer Nachteil seiner Untersuchung besteht darin, daß die Überspannung[1]) nicht angegeben wird und auch wohl kaum mit seiner Methode exakt gemessen werden kann, obgleich doch diese Größe für die Funkenverzögerung von bestimmendem Einfluß ist. Auch die ganze Versuchsanordnung von **Pedersen** ist so wenig durchsichtig, daß man kaum exakt sagen kann, was eigentlich gemessen wird. Jedenfalls ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß die von **Pedersen** gemessenen konstanten Verzögerungszeiten nur Apparatkonstanten darstellen. Es wäre sehr wünschenswert, wenn die **Pedersen**schen Ergebnisse über die kleinen Verzögerungszeiten mit einer klareren Versuchsanordnung kontrolliert würden.

---

[1]) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. 71. S. 317. 1923.

Als die vorliegenden Untersuchungen in vollem Gange waren, erschien eine Arbeit von E. **Regener**[2]) (nach Versuchen von W. **Hiller**), welcher teilweise im Gegensatz zu unseren Resultaten[3]), fand:

1. Die Verzögerungszeit ist eine reproduzierbare Größe.
2. Sie ist jedenfalls in trockener Luft unabhängig von der äußeren Ionisation.
3. In feuchter Luft ist sie größer als in trockener.

Regener begnügte sich damit, für eine bestimmte Überspannung nur 2—8, ausnahmsweise 13 Verzögerungszeiten zu messen, die er mittelt. Aus dem Folgenden scheint hervorzugehen, daß bei diesen Versuchen vielleicht nicht alle Fehlerquellen vermieden sind, und daß die Ergebnisse, es sei dieses mit aller Reserve gesagt, durch eine in der Funkenstrecke auftretende Polarisation vorgetäuscht wurden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich momentan zwei Auffassungen diametral gegenüberstehen, erstens die Auffassung, daß die Funkenverzögerung eine wohldefinierte, konstante Größe sei (**Pedersen**), zweitens, daß es sich hier um einen statistischen

---

[1]) Unter Überspannung soll der Überschuß der angelegten Spannung über das Funkenpotential verstanden werden.

[2]) W. **Hiller** und E. **Regener**, Ztschr. f. Physik 23. S. 129. 1924.

[3]) Allerdings sind die von **Hiller** und **Regener** verwandten Drucke bedeutend größer (15—45fach) als unsere.

Wert handelt. Um zwischen diesen beiden Anschauungen zu entscheiden, wurden die vorliegenden Untersuchungen unternommen, und da, falls es sich um eine statistische Größe handeln sollte, eine große Zahl von Beobachtungen notwendig sind, wurde eine Anordnung gewählt, die die Verzögerungszeiten automatisch registriert.

In der folgenden Darstellung wird die Entwicklung der endgültigen Versuchsanordnung etwas eingehender geschildert werden. Nur so läßt sich nämlich zeigen, wie außerordentlich vorsichtig man bei derartigen Versuchen die Fehlerquellen vermeiden muß, wenn man zu richtigen Resultaten gelangen will.

§ 4. Die Meßanordnung ist aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich.

Das rechts gezeichnete Teilstück (Funkenkreis) ist im wesentlichen die Anordnung, wie sie von E. Meyer[1]) für Funkenpotentialmessungen gebraucht wurde. F ist die dort beschriebene Plattenfunkenstrecke mit Messingelektroden (hier schematisch als Kugelfunkenstrecke gezeichnet) und einem Elektrodenabstand von 4,93 mm. Im Raume des Funkenüberganges ist die Homogenität des elektrischen Feldes garantiert. Die Glimmerkapazität C von 4950 cm wirkt als Blockkapazität, sie verhindert eine zu starke Entladung, schützt damit die Funkenstrecke und macht erst, nach den Untersuchungen von E. Meyer, die exakte und genau reproduzierbare Messung von Funkenpotentialen möglich. Das Voltmeter V besitzt einen inneren Widerstand von 100000 Ohm und einen Skalenwert von 10 Volt. Vor das Spiegelgalvanometer G (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skt.) befindet sich ein Schutzwiderstand Ω_G von $5 \cdot 10^5$ Ohm. Neu, im Gegensatz zu Meyer, ist nur, daß die Primärspule eines Transformators J_1 und die Wippe W in den Funkenkreis, der Widerstand Ω_C von der Größe $5 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^8$ Ohm parallel der Blockkapazität geschaltet ist. Die Potentiometerbatterie B_1 von 100 Volt ist durch zwei hintereinandergeschaltete Schiebewiderstände Ω und Ω_{AV} geschlossen, Ω besitzt 2000 Ohm, Ω_{AV} 500 Ohm. Um das Funkenpotential zu bestimmen, wird die Wippe auf a geschaltet, das Voltmeter V gibt dann direkt das Funkenpotential an. Schaltet man die Wippe in Stellung b, so wird zur Funkenspannung die gewünschte Überspannung ΔV angelegt (abgelesen am Voltmeter ΔV)[1]. Der Widerstand Ω_C entlädt nach jedem Funken die Blockkapazität.

---

[1]) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

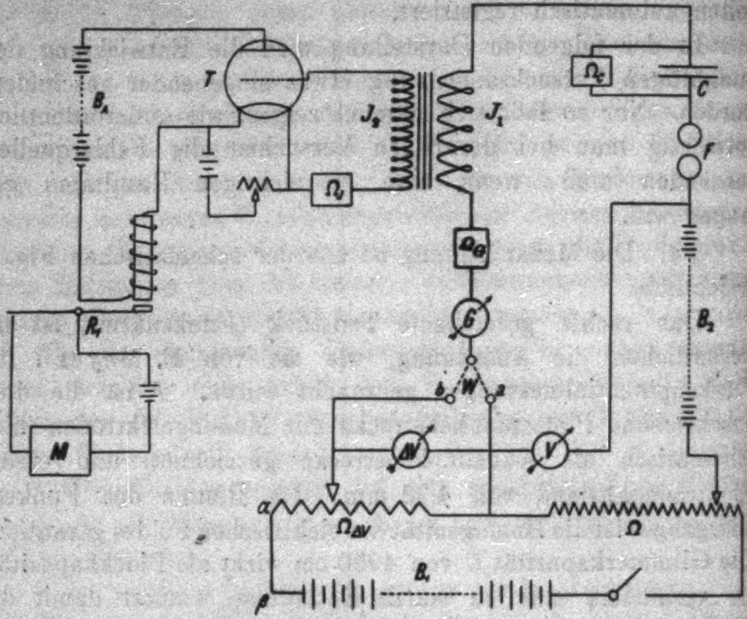


Fig. 1.

Sobald ein Funke überspringt, was durch den Ausschlag des Galvanometers G konstatiert wird, entsteht wegen des Stromstoßes an den Enden der Sekundärspule J_2 des Transformators eine Spannungsdifferenz, welche dazu benutzt wird, um den Anodenstrom einer Verstärkerröhre zu steuern. Dazu ist das eine Ende des Transformators mit dem Gitter, das andere unter Zwischenschaltung eines Widerstandes nach Krüger[2]) Ω_J (10^9 Ohm) mit einer passenden Stelle des Heizstromkreises der Verstärkerröhre T verbunden; dabei war so

---

1) Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Einstellungen der Voltmeter V und ΔV voneinander abhängen; die Veränderung des einen bewirkt eine Veränderung des anderen; der gewünschte Wert kann aber stets durch successives Approximieren erhalten werden.

2) F. Krüger, D. R. P. Nr. 33469.

geschaltet, daß bei wachsender Stromstärke im Funkenkreis das Gitter positiv geladen wird. Setzt ein Funke ein, so erhält das Gitter eine positive Spannung gegen den Glühfaden; ein Gitterstrom setzt ein, der den Anodenstrom vermindert. Nimmt dann die Stromstärke im Funkenkreis ab, so tritt ebenfalls eine Verminderung des Anodenstromes ein, denn das Gitter wird in diesem Falle negativ gegen den Glühfaden geladen, und behält diese negative Vorspannung wegen des hohen Widerstandes Ω_J während einer gewissen Zeit, die von der Gitterisolation abhängig[1]) ist, bei. Um einen stärkeren Anodenstrom zu bekommen, wurden in Wirklichkeit 2 Röhren parallel geschaltet. Im Anodenstromkreis liegt die Batterie B_A von 120 Volt und die Spule des Relais R_1, das den Morsestromkreis mit dem Doppelschreibmorseapparat M in Ruhestromschaltung öffnet und schließt. Sobald bei einem Funkenübergang der Anodenstrom vermindert wird, unterbricht das Relais R_1 den Morsestromkreis; dieser Moment wird auf dem Registrierstreifen festgehalten. Das Aussehen eines solchen Streifens erläutert Fig. 2.

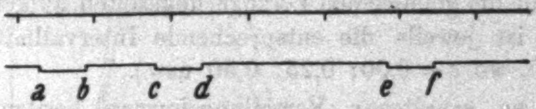


Fig. 2.

Die obere Registrierlinie enthält die Zeitmarken, die von einer guten Uhr mit elektrischem Sekundenkontakt betätigt wurden, die untere Linie zeigt die Registrierung der Funkeneinsätze. In dem Momente *a* hat ein Funke eingesetzt, der Anodenstrom wurde dabei vermindert und nimmt erst im Zeitpunkt *b* seinen ursprünglichen Wert wieder an. In *c* setzt ein weiterer Funke ein. Als Funkenverzögerung wurde der Zeitabstand *a* bis *c* angesprochen, d. h. die Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Funken verfließt.[2])

---

[1]) Gute Gitterisolation zeigen z. B. oft die Telefunkenröhren Type *RE* 16. Im Sommer war sie allerdings auch bei diesen Röhren sehr schlecht, es erwies sich dann als günstig, die Röhren zusammen mit einem Schälchen P_2O_5 unter eine Glasglocke zu stellen.

[2]) Die Ausmeßgenauigkeit war bei den ersten Versuchen 0,05 Sek., bei den späteren wurde sie auf 0,02 Sek. gesteigert.

§ 5. Die Messungen beschränken sich bis jetzt nur auf Funken in Luft; in den Vorversuchen wurden Drucke von 3—4 mm gewählt, doch wird später auch die Druckabhängigkeit festgestellt werden. Die Glasapparatur ist dieselbe, wie sie von E. Meyer[1]) beschrieben wurde, sie besteht aus dem Funkengefäß, einem Mac Leod-Manometer zur Druckmessung und einem P_2O_5-Rohr, das durch einen Hahn von dem Entladegefäß abgeschlossen werden kann. Im Entladungsgefäß befand sich bei den Versuchen Nr. 1—37 außerdem noch ein kleines P_2O_5-Schälchen. Als Ionisator diente für die Versuche Nr. 1—25 ein Mesothorpräparat von 2 mg Radiumäquivalent, für die Versuche Nr. 26 und folgende ein solches von 8 mg Ra-Äquivalent.

Es ergab sich nun als erstes Resultat ganz unzweideutig, daß die Verzögerungszeit bei gleichen Bedingungen verschiedene Werte annimmt. Um die Verteilungskurven zu ermitteln, wurde festgestellt, wie viele Verzögerungszeiten in ein Intervall von t bis $t + 0{,}25''$ ($t = 0{,}00$; $0{,}25$; $0{,}50''$ usw.) fallen. Als Ordinate wurde diese Zahl n_t, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtzahl der gemessenen Verzögerungszeiten, aufgetragen. Als Abszisse ist jeweils die entsprechende Intervallmitte gewählt ($t + 0{,}125$, wo $t = 0{,}00$; $0{,}25$; $0{,}50$ usw.).

Die so erhaltenen Verteilungskurven besitzen alle die Form der beiden in Fig. 3 dargestellten Kurven.

Beide Kurven der Fig. 3 sind am selben Tage unter denselben Bedingungen aufgenommen. Das Funkenpotential war 461 Volt, die Überspannung 2 Volt. Das Mesothorpräparat befand sich 20 cm horizontal vom Entladungsgefäß entfernt. Am Vorabend der Messung war die Apparatur mit frischer Luft gespült und auf 3,23 mm ausgepumpt worden. Im Entladungsgefäß befand sich das erwähnte P_2O_5-Schälchen. Versuch Nr. 7 besteht aus 800, Nr. 8 aus 529 Verzögerungszeiten. Der arithmetische Mittelwert der Verzögerungszeiten, der im folgenden kurz mit mittlerer Verzögerungszeit bezeichnet werden soll, ist bei Versuch Nr. 7 1,77 Sek., bei Nr. 8 1,73 Sek. . Die Abweichung der beiden Meßreihen voneinander gibt einen ungefähren Anhalt über die zu erreichende Meßgenauigkeit.

---

1) a. a. O.

§ 6. Hr. Prof. Dr. M. v. Laue hatte die Freundlichkeit, im Herbst 1923 die Verteilungsfunktion der Verzögerungszeiten auf Grund von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen zu berechnen; ich bin ihm deswegen zu großem Dank verpflichtet.

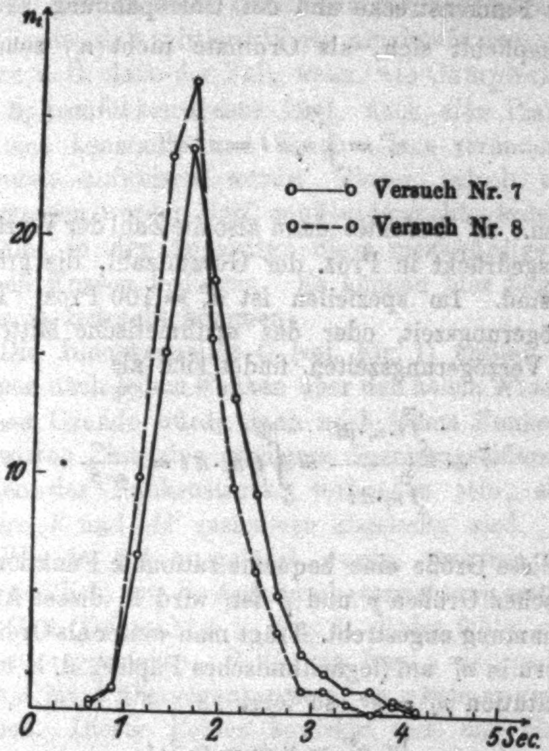


Fig. 8.

Die Theorie[1]) ergibt, daß die prozentuale Anzahl n_t der Verzögerungszeiten, die in das Intervall t bis $t + dt$ fallen,

$$n_t\,dt = p\cdot\beta\cdot e^{-p\beta t}\,dt \tag{1}$$

sein muß. Dabei bedeutet β die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von dem auslösenden radioaktiven Präparate in dem Raume der Funkenentladung ein Elektron oder Ion gebildet wird. β hängt also ab von der Stärke und dem Abstande des Präparates von der Funkenstrecke, sowie von dem Volumen des Funkenraumes und der Ionisierungsfähigkeit des verwendeten

---

[1]) Vgl. die nachfolgende Bemerkung von M. von Laue, S. 261.

Gases. p dagegen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches primäres Elektron oder Ion sich durch Stoßionisation so stark vermehren kann, daß es wirklich zur Funkenentladung kommt. p ist also abhängig von der Natur des Gases, der Länge der Funkenstrecke und der Überspannung.

Es empfiehlt sich, als Ordinate nicht n_t, sondern das Integral

$$n_t^\infty = \int_t^\infty n_t\, d\,t = e^{-p\beta t} \tag{2}$$

aufzutragen. n_t^∞ bedeutet dann also die Zahl der Verzögerungszeiten, ausgedrückt in Proz. der Gesamtzahl, die größer oder gleich t sind. Im speziellen ist $n_0^\infty = 100$ Proz. Die mittlere Verzögerungszeit, oder das arithmetische Mittel der gemessenen Verzögerungszeiten, findet sich als

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t \cdot n_t \cdot dt}{\int_0^\infty n_t \cdot d\,t} = \int_0^\infty t \cdot n_t \cdot d\,t = \frac{1}{p \cdot \beta}\,. \tag{3}$$

Da diese Größe eine bequeme rationale Funktion der charakteristischen Größen p und β ist, wird in dieser Arbeit stets ihre Bestimmung angestrebt. Trägt man weiter als Ordinate nicht n_t^∞, sondern $\ln n_t^\infty$ auf (logarithmisches Papier), d. h. macht man die Substitution $n_t^\infty = e^y$, so folgt

$$\ln n_t^\infty = y = -p \cdot \beta \cdot t. \tag{4}$$

Dabei entspricht also dem Werte $t = 0$ der Wert $y = 0$ und somit $n_0^\infty = 1 = 100$ Proz. Setzt man im speziellen $y = -1$, so wird dadurch ein t^* bestimmt, das gerade die mittlere Verzögerungszeit ist.

$$t^* = \frac{1}{p \cdot \beta} = \bar{t}\,.$$

Dem Werte $y = -1$ entspricht aber

$$n_t^\infty = e^{-1} = \frac{1}{e} = 0{,}3679 = 36{,}8 \text{ Proz.}$$

Die mittlere Verzögerungszeit findet sich also einfach als diejenige Abszisse, die zur Ordinate $n_t^\infty = 36{,}8$ gehört.

§ 7. Ein Blick auf die Kurvenform der Fig. 3 zeigt, daß die Meßresultate mit der Theorie gar nicht übereinstimmen, denn ein Maximum von n_t bei einer endlichen, von Null verschiedenen Verzögerungszeit ist nach Gl. (1) in § 6 unmöglich. Es könnte nun zwar in der Natur der Verzögerungszeit begründet liegen, daß mittlere Werte am häufigsten vorkommen. Dies wäre z. B. dann der Fall, wenn, wie Campbell (vgl. § 2) für eine Spitzenfunkenstrecke fand, auch eine Plattenfunkenstrecke eine konstante und daneben eine veränderliche Verzögerungszeit aufweisen würde. Bevor jedoch ein solcher Schluß gezogen werden darf, muß untersucht werden, ob nicht etwa Fehler in der Apparatur diese merkwürdige Form der gefundenen Kurven bedingen. Es können hier folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:

1. Die Blockkapazität C (vgl. Fig. 1) entlädt sich nicht vollkommen nach jedem Funken über den hohen Widerstand Ω_0. Aus diesem Grunde würde dann nach jedem Funken während einer gewissen Zeit eine geringere Spannungsdifferenz an den Elektroden der Funkenstrecke vorhanden sein, als an den Voltmetern V und ΔV zusammen abgelesen wird.

2. Wie in § 4 ausgeführt wurde, und wie aus Fig. 2 direkt ersichtlich, ist die Aufschreibevorrichtung erst nach einer gewissen Zeit (Zeitpunkt b in Fig. 2) wieder fähig, einen neuen Funken zu registrieren. Sollte ein Funke während des Zeitintervalls a bis b übergegangen sein, so würde er gar nicht aufgeschrieben. Dieser Fehler bewirkte also das Fehlen aller Verzögerungszeiten bis zu der Größe des Zeitabschnittes $a\,b$.

3. Voraussetzung der Anordnung ist, daß sämtliche Apparate, die den Funken zu registrieren mithelfen, synchron mit der Entladung, d. h. ohne eigene Verzögerung arbeiten. Daß die Verstärkerröhre sich mit dem Funken synchron betätigt, darf wohl bei der gebrauchten Meßgenauigkeit angenommen werden. Dagegen könnte das Relais R_1 und auch der Morseapparat M störende Abweichungen vom synchronen Funktionieren zeigen. Ein solches Verhalten würde wie ein Nullpunktsfehler in der Zeitbestimmung wirken.

4. Es könnten Polarisationseffekte in der Funkenstrecke auftreten. In diesem Falle würde die Entladung bewirken, daß nach jedem Funken die Spannungsdifferenz an den Elek-

troden wegen Bildung einer Gegenspannung an der Metalloberfläche, die durch Anlagerung von Ladungen an dieselbe entstehen könnte, sinkt, um erst nach einer gewissen Zeit auf ihren ursprünglichen Wert zu steigen.

5. Durch die Entladung könnte der Gasinhalt der Funkenstrecke verändert werden, und es müßte eine gewisse Zeit verfließen, bis wieder die Zustände wie vor dem Funken vorhanden wären.

6. Elektrische Schwingungen würden bewirken, daß das Potential zu gewissen Zeiten an der Funkenstrecke größer oder kleiner ist, als an den Meßinstrumenten abgelesen wird, und daher zu falschen Ergebnissen führen.

Während die Fehlermöglichkeiten Nr. 1 bis 4 eine Verlängerung der Verzögerungszeit hervorrufen, also die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie (zu wenig kleine Verzögerungszeiten) erklären können, ist die Art des Einflusses von Nr. 5 und 6 von vornherein nicht abzuschätzen.

§ 8. ad 1. Entlädt sich ein Kondensator über einen Widerstand mit zu vernachlässigender Selbstinduktion, so ist der zeitliche Verlauf der Spannungsdifferenz am Kondensator durch

$$V_t = V_0 e^{-\frac{t}{C.R}}$$

gegeben, wo V_0 die Anfangsspannung, C die Kapazität und R der Widerstand ist. In den Versuchen Nr. 1 bis 10 war C gleich 4950 cm und $R = \Omega_C$, $\Omega_C = 4{,}2 \cdot 10^8$ Ohm. Daraus folgt

$$C \cdot R = 2{,}3\,(_{s})$$

so daß erst nach 10 Sekunden die Spannung der Blockkapazität auf 1 Proz. ihres Anfangswertes gesunken ist. Fehler 1 war also bei diesen Versuchen sicher vorhanden. Von Versuch Nr. 11 ab wurde ein kleinerer Widerstand $5 \cdot 10^6$ Ohm gewählt. Die Entladungsdauer ist dann ungefähr 100 mal kleiner, so daß nach etwa 0,1 Sekunden die Blockkapazität auf 1 Proz. entladen ist. Dies genügt, da gleichzeitig Fehler Nr. 2 von § 7 behoben wurde.

ad 2. Durch eine Verbesserung der Schaltung (vgl. Fig. 4) wurde erreicht, daß während der Zeit a—b gar kein Funken überspringen kann. Die Punkte α und β des Potentiometerkreises in Fig. 1 sind nicht mehr direkt durch einen Draht, sondern über einen variablen Widerstand ($\Omega_{\delta V}$ bis 1100 Ohm) miteinander verbunden, der seinerseits durch das Relais R_2 kurzgeschlossen werden kann. Der Schalter A ist während des Versuchs dauernd offen. Das Relais R_2 wird vom Morsestrom gesteuert; sobald bei Funkenübergang im Zeitpunkt a (Fig. 2) der Morsestromkreis durch R_1 geöffnet wird, schaltet das Relais R_2 den Widerstand $\Omega_{\delta V}$ in Serie mit den Potentiometerwiderständen Ω und $\Omega_{\Delta V}$; dadurch wird die Spannung

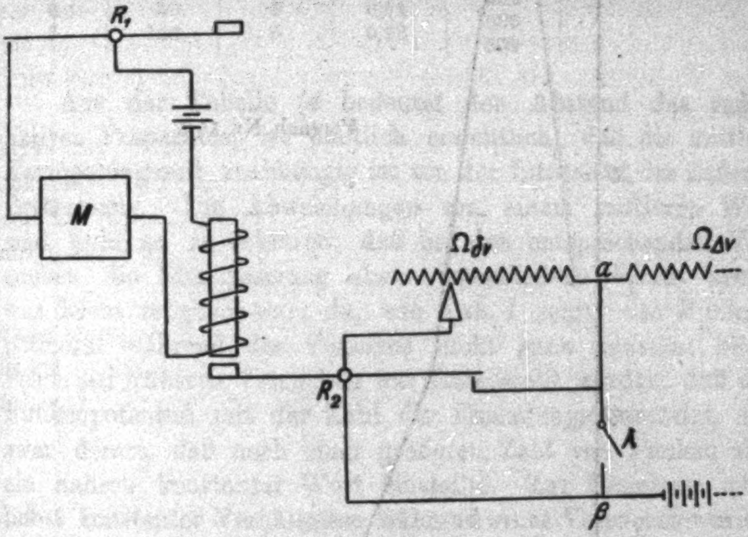


Fig. 4.

an der Funkenstrecke bis unter das Funkenpotential heruntergedrückt. Die Größe von $\Omega_{\delta V}$ wird so gewählt, daß das Potential nur einige Volt unter das Funkenpotential sinkt. Wenn das Relais R_1 im Zeitpunkte b den Morsestromkreis schließt, schaltet Relais R_2 automatisch durch Kurzschließen von $\Omega_{\delta V}$ die volle Spannung wieder an die Funkenstrecke an, so daß von diesem Momente ab die Möglichkeit einer Entladung wieder vorhanden ist. Als Funkenverzögerung ist jetzt der Zeitabstand b—c anzusprechen. Da die Dauer des Intervalls, währenddessen die Spannung an der Funkenstrecke unter dem Funkenpotential ist, und die die Ruhezeit genannt werden soll, mindestens 0,5—0,6 Sekunden betrug, ist damit auch der Fehler 1 völlig behoben.

Das Ergebnis dieser Verbesserung veranschaulicht Fig. 5. Der Charakter der Kurve ist derselbe wie früher, es zeigt sich wieder ein Maximum bei einer endlichen, von Null verschiedenen Vorzögerungszeit. Im wesentlichen hat nur eine Verschiebung der Kurve nach links stattgefunden.

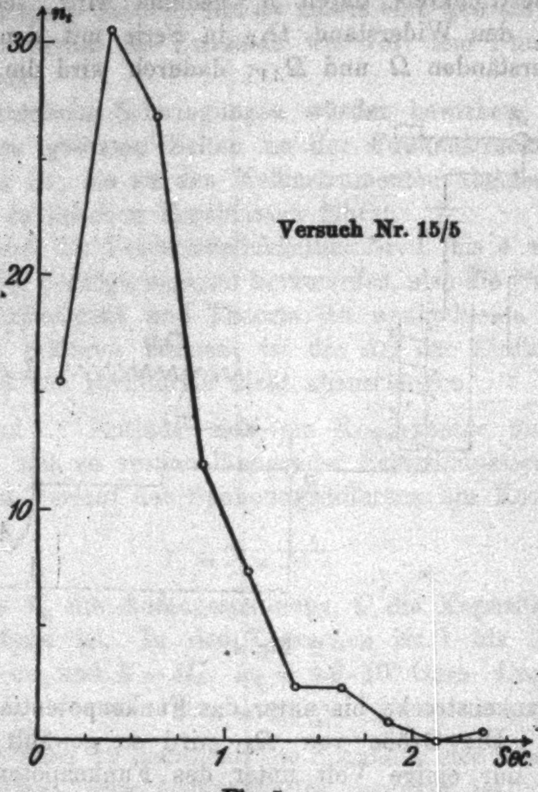


Fig. 5.

Mit der so verbesserten Anordnung wurde auch die Abhängigkeit der mittleren Verzögerungszeit von der Überspannung und der äußeren auslösenden Ionisation ermittelt. Tab. 1 gibt das Resultat eines Versuches. Kurve Fig. 5 ist ein Einzelversuch dieser Reihe. Das Funkenpotential wurde zu Anfang mit 508 Volt festgestellt, stieg aber auf 509 Volt an (Ablesegenauigkeit des Voltmeters 1 Volt). Der Druck war 3,7 mm, die Luft hatte dabei über einen Monat über P_2O_5 gestanden und war somit gut getrocknet.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 15.

Nr.	*d*	*ΔV*	*t*	F.-Pot.	Bemerkungen
				508	
1	20	2	2,78	508	
2	20	2	—	508	Chronograph versagt
3	20	6	0,46	508	
4	20	4	1,00	508	
5	30	6	0,58	509	
6	60	6	0,51	509	
7	120	6	0,62	509	

Aus der Tabelle (*d* bedeutet den Abstand des radioaktiven Präparates) ist deutlich ersichtlich, daß die mittlere Verzögerungszeit unabhängig ist von der Intensität der äußeren Bestrahlung. Die Abweichungen von einem mittleren Wert sind wohl so zu erklären, daß bei den entsprechenden Versuchen die Überspannung etwas verschiedene Werte besaß, was leicht möglich war, da, wie Tab. 1 zeigt, das Funkenpotential während des Versuchs nicht ganz konstant blieb. Schon bei früheren Versuchen war festgestellt worden, daß das Funkenpotential mit der Zahl der Entladungen ansteigt, und zwar derart, daß nach einer größeren Zahl von Funken sich ein nahezu konstanter Wert einstellte. Zur Erzielung möglichst konstanter Verhältnisse während eines Versuches wurden jeweils vor der Messung 5—10 Minuten lang Funken mit der später gebrauchten Überspannung erzeugt. Das Funkenpotential blieb dann beim Versuch selbst, wie dies auch Versuch Nr. 15 zeigt, auf ungefähr 1 Volt konstant. Diese Maßnahme war aber in der endgültigen Anordnung (§ 11) nicht mehr notwendig.

Es mag darauf aufmerksam gemacht sein, daß die Messungen dieses Paragraphen in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Regener (a. a. O.) stehen. Weiter unten wird aber gezeigt werden, daß unsere Messungen noch durch Fehler gefälscht sind.

§ 9. Nach der Theorie sollte die mittlere Verzögerungszeit umgekehrt proportional der äußeren Bestrahlung sein. Da diese wiederum mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, so sollte die mittlere Verzögerungszeit proportional dem Quadrate des Abstandes des auslösenden radioaktiven Präparates sein. Dieses Gesetz wird durch diese Versuche nicht bestätigt, und auch die gefundenen Verteilungskurven stützen die Theorie nicht. Doch können immer noch Apparaturfehler die Ergebnisse beeinflussen. Es wäre z. B. noch möglich, daß direkt nach einer Entladung das Funkenpotential einen anderen Wert besitzt wie vor derselben; dabei könnte der Grund dafür in Polarisationseffekten der Funkenstrecke oder in einer Gasveränderung liegen (Fehler 4 oder 5 von § 7). In diesem Falle bleibt dann nichts anderes übrig, als nach jedem Funken so lange zu warten, bis die durch die Entladung verursachten Störungen genügend abgeklungen sind.

§ 10. Um dies zu verwirklichen, wurde ein Stromtaster in den Morsestromkreis geschaltet; sobald bei Funkenübergang der Morsestromkreis durch R_1 (Fig. 4) geöffnet war, wurde dieser Stromtaster geöffnet. Der Morsestromkreis blieb also offen, auch wenn er bei R_1 durch das Relais wieder geschlossen wurde. Erst nach Schluß des Stromschlüssels war alles wieder bereit zur richtigen Registrierung.[1] Auf diese Weise konnte nach jedem Funken eine beliebige Zeit lang gewartet werden.

Die Folge dieser Verbesserung ist aus Fig. 6 zu ersehen. Die Kurve mit Taster besitzt eine Ruhezeit von etwa 5 Sekunden, diejenige ohne Taster eine solche von 0,2 Sekunden. Dieser letzte geringe Wert wurde erreicht, indem zwischen Gitter und Glühfaden der Verstärkerröhre ein passender Widerstand geschaltet wurde, was einer Verschlechterung der Gitterisolation gleichkommt; während des ganzen Versuches Nr. 24 blieb der Widerstand angeschaltet. Das Funkenpotential war 513 Volt und stieg bis auf 515 Volt am Schlusse des Versuches, die Überspannung betrug 4 Volt. In der Anordnung war die Blockkapazität herausgenommen, doch befand sich vor dem Galvanometer ein Schutzwiderstand von $4{,}2 \cdot 10^8$ Ohm. Die Zahl der registrierten Verzögerungen ist bei der Kurve mit Taster 449, bei der ohne Taster 567.[2] Beide Kurven sind an demselben

---

[1] Wie aus Fig. 4 hervorgeht, wird auch erst im Moment des Einschaltens dieses Stromtasters das richtige Funkenpotential mit der Überspannung wieder an die Funkenstrecke angelegt.

[2] Die Ausmeßgenauigkeit des Streifens war 0,02 Sekunden.

Nachmittag aufgenommen worden. Nach einem Vorversuch von 250 Funken mit größerer Überspannung wurden 265 Verzögerungen mit Taster, dann 567 ohne Taster und am Schluß nochmals 184 mit Taster aufgenommen; zwischendurch wurde immer das Funkenpotential neu bestimmt.

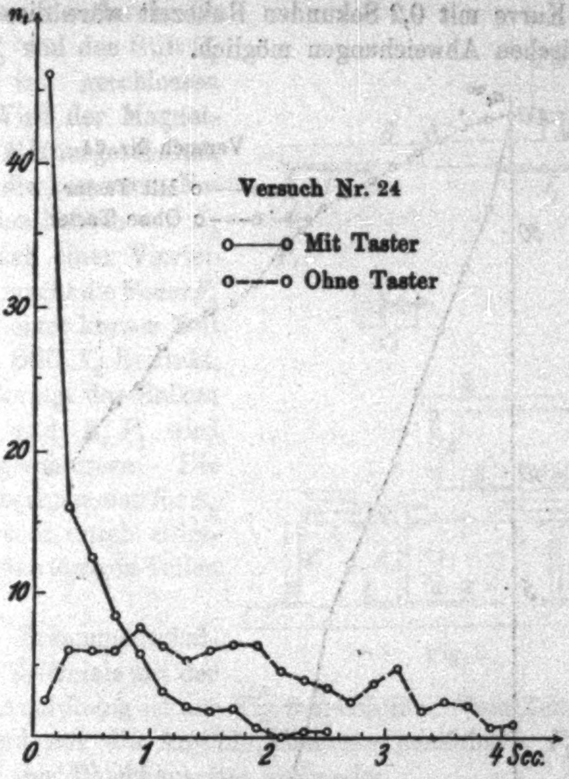


Fig. 6.

Die Kurve mit der Wartezeit 0,2 Sekunden besitzt deutlich den Charakter der früheren Kurven, nämlich ein wenn auch flaches Maximum bei einer endlichen Verzögerungszeit. Wegen der bedeutend geringeren Ruhezeit gegenüber den früheren Versuchen ist auch nur eine qualitative Übereinstimmung zu erwarten; bei höherer Überspannung ergab sich auch bei 0,2 Sekunden Ruhezeit ein scharfes Maximum. Dagegen weist die Kurve mit 5 Sekunden Ruhezeit nach jeder Entladung einen ganz anderen Charakter auf, und zwar einen solchen, wie er von der Theorie (Gl. 1) verlangt wird.

Fig. 7 gibt denselben Versuch in anderer Darstellung wieder. Als Ordinate ist hier n_t^∞ (vgl. § 6) auf logarithmischer Skala aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß es beim Versuche mit Taster möglich ist, eine Gerade durch den Punkt 100 zu legen, die die Kurve in ihrem ganzen Verlaufe gut approximiert. Bei der Kurve mit 0,2 Sekunden Ruhezeit wäre dies nur mit systematischen Abweichungen möglich.

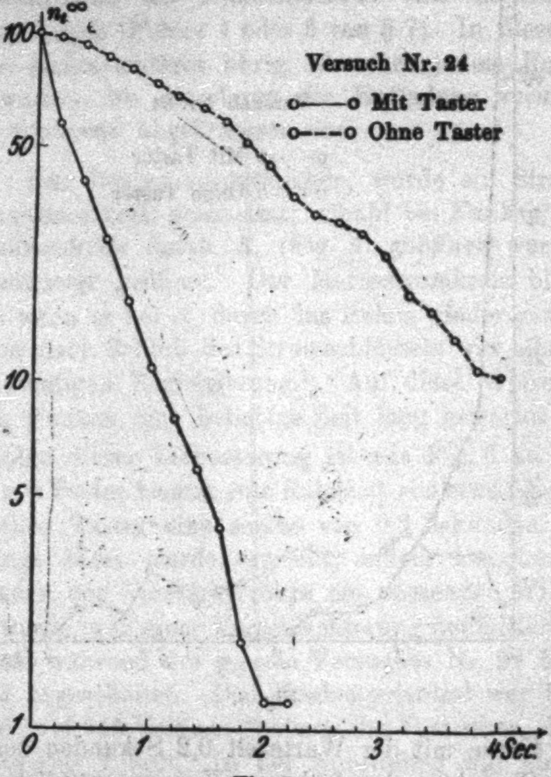


Fig. 7.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß, falls nach jedem Funken eine genügend lange Zeit gewartet wird, das Experiment mit der Theorie, was die Verteilungskurve anbetrifft, qualitativ übereinstimmt.

§ 11. Für die endgültige Anordnung war es wünschenswert, daß automatisch nach jeder Entladung eine genügend lange Ruhezeit eingeschaltet wird. Um dieses zu erreichen, wurde ein sogenanntes Zeitrelais konstruiert. Fig. 8 gibt eine horizontale und eine vertikale Aufsicht hiervon.

Der Ebonitbalken B ist um die unterteilte Achse A drehbar. In der Ruhelage fließt durch den Elektromagneten EM ein Strom, wodurch das Eisenstück E angezogen und die Kontaktstelle, die durch die Feder F_1 und den Stift K_1 gebildet ist, geschlossen wird. Wird der Magnetstrom in EM ausgeschaltet, so stößt die gespannte Feder F_1 den Balken von K_1 fort. Nach einer Vierteldrehung macht die Feder F_2 während einer kurzen Zeit mit dem Stift K_2 Kontakt, dann schwingt der Balken zurück, und K_1 F_1 wird wieder geschlossen. Die Zuführungsklemmen für K_2 und F_2 sind durch Glimmer von den übrigen Teilen isoliert.

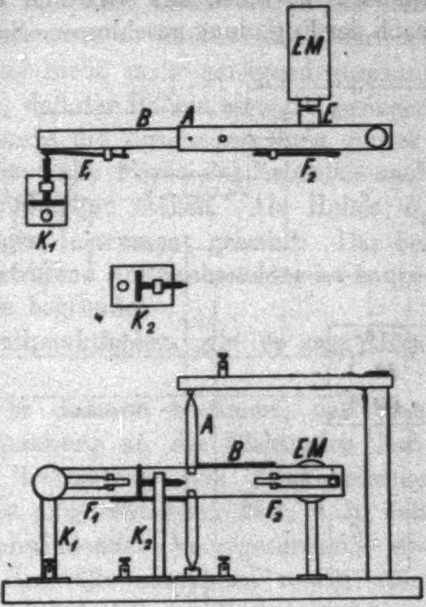


Fig. 8.

Die Zusammenschaltung des Zeitrelais mit der übrigen Anordnung ist aus Fig. 9 ersichtlich. Vom Zeitrelais ZR selbst sind nur die Anschlußklemmen gezeichnet, F_2 und K_2 sind mit der Blockkapazität verbunden.

Sobald nach einer Entladung durch R_1 der Morsestrom ausgeschaltet wird, setzt einerseits das Relais R_2 wie früher die Elektrodenspannung unter das Funkenpotential, andererseits wird durch R_2 der Elektromagnet EM ausgeschaltet, und der Balken des Zeitrelais beginnt sich zu drehen. Somit wird der Morsestromkreis auch an der Stelle K_1 F_1 geöffnet. Nach einer Vierteldrehung entlädt das Zeitrelais die Blockkapazität durch Schließen von F_2 K_2 und schwingt wieder zurück, um die Kontaktstelle K_1 F_1 wieder zu schließen. Die Schwingungsdauer des Zeitrelais variiert von 4 bis 5,5 Sekunden. Wie früher (§ 4) erläutert wurde, erstreckt sich wegen des Verhaltens der Verstärkerröhre das Registrierzeichen eines Funkens über eine Zeit von etwa 0,6 bis 1,5 Sekunden (vgl. Fig. 2 von a bis b). Nach dieser Zeit schließt das Relais R_1 wieder den Morsestromkreis. Bei den früheren Anordnungen war er dann auch völlig geschlossen, jetzt aber ist er noch an der Stelle $F_1 K_1$ offen, und wird hier erst etwa 4 bis 5 Sekunden nach der Entladung geschlossen. Sobald F_1 die Spitze K_1 berührt, fließt der Morsestrom wieder; dadurch wird das Relais R_3 geschlossen, worauf der Elektromagnet EM das Eisenstück E des Balkens B anzieht, und damit die Feder des Kontaktes F_1 spannt. Gleichzeitig legt R_2 wieder die volle Spannung an die Funkenstrecke. Die Telephonkapazitäten C_T von 2 Mf. verhindern Funkenbildung an den entsprechenden Kontakten der Relais.

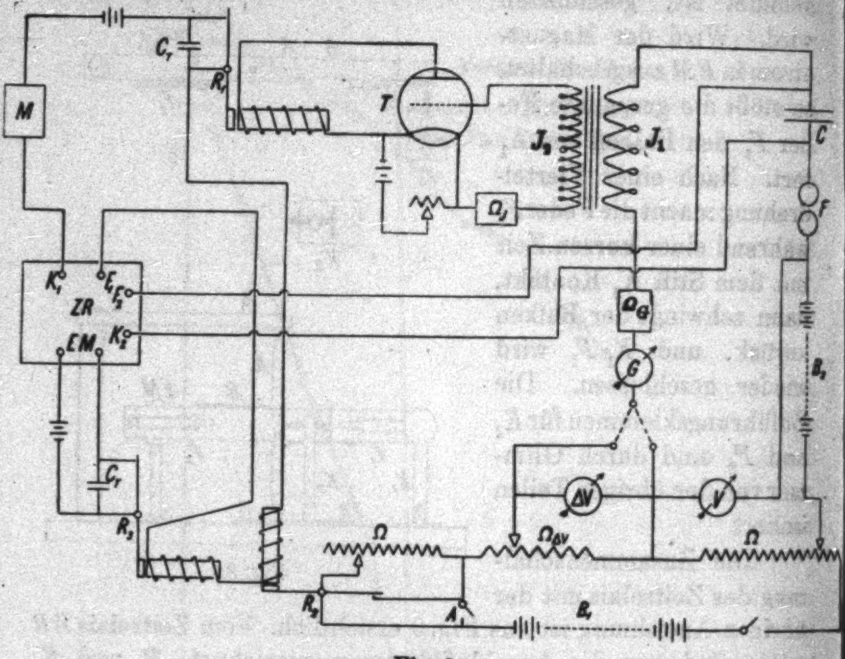


Fig. 9.

Bei dieser Anordnung ist ein Nullpunktsfehler (vgl. § 7·3) schwer zu vermeiden. Es dauert nämlich nach Schließung von $F_1 K_1$ wegen der Selbstinduktion der Elektromagnete eine gewisse Zeit, bis die Elektromagnete der Relais genügend kräftig geworden sind, um ihre Anker zu betätigen. Hinzu kommt noch folgendes. Damit das Zeitrelais dauernd funktioniert, ist es nötig, daß die Feder F_1 vor jedem Funken genügend gespannt wird; dazu ist eine gewisse kurze Zeit notwendig, die verflossen sein muß, bevor wieder die volle Spannung an die Funkenstrecke durch R_3 gelegt wird. Würde die volle Spannung früher angelegt werden, so könnte die Feder bei sofort einsetzender Entladung nicht mehr genügend gespannt werden, und die Folge wäre, daß der Balken einen zu geringen Antrieb bekommt, um wieder in die Ausgangsstellung zurückkehren zu können. In diesem Falle bliebe das Zeitrelais nach den ganz kurzen Verzögerungszeiten stehen. Als Relais R_3 wurde daher ein etwas träges Instrument gewählt. Der bei dieser Anordnung stets aufgetretene Nullpunktsfehler ist hauptsächlich in dieser Maßnahme begründet.

Zur Ermittlung des Nullpunktfehlers gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Experimentell wird er dadurch bestimmt, daß man eine genügend große Überspannung an die Elektroden legt, und zugleich die äußere Bestrahlung der Funkenstrecke durch Nähern des Präparates möglichst vergrößert, d. h. daß man Entladungen mit verschwindender Verzögerungszeit erzeugt. Die so noch auf dem Chronographen registrierten „Verzögerungszeiten“ geben dann direkt den Nullpunktsfehler; er erweist sich bis auf die Meßgenauigkeit konstant. Bestimmt wurde er stets vor und nach einem Versuche. Er soll mit t_0 bezeichnet werden.

b) Auch aus den erhaltenen Verteilungskurven kann der Nullpunktsfehler abgeleitet werden. Dazu eignet sich am besten die Darstellung von n_t^∞ als Funktion von t mit logarithmischer Ordinatenskala (§ 6): Man ziehe die die Kurve approximierende Gerade (vgl. das in Fig. 10 dargestellte Beispiel); der auf ihr liegende Ordinatenwert 100 besitzt dann einen endlichen Abszissenwert, welcher gerade der Nullpunktsfehler ist, denn alle Verzögerungen (oder 100 Proz.) sind größer als Null. Beide Werte, der experimentell festgestellte und der aus den Kurven bestimmte, zeigen jeweils gute Übereinstimmung, wie dies z. B. Versuch Nr. 36 (Fig. 10) zeigt. Experimentell war $t_0 = 0,17$ Sekunden, aus der Kurve folgt $t_0 = 0,185$ Sekunden. In Tabelle

Nr. 2 sind der Vollständigkeit halber die Meßresultate von Versuch Nr. 36 angeführt.

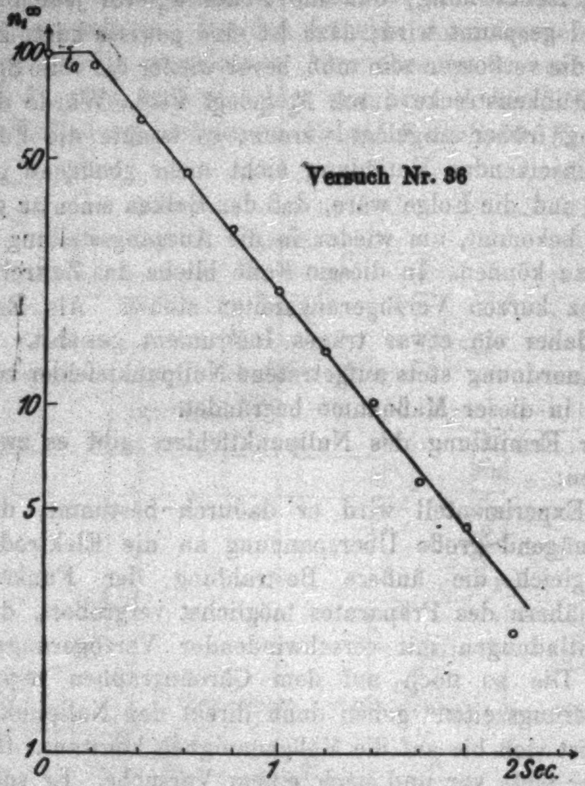


Fig. 10.

Tabelle 2.

t	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40
n_t^∞	100	92,3	63,7	45,0	31,6	20,8	13,9	9,9	5,9	4,4	2,2	0,9	0,4

Die Darstellung der n_t^∞ in logarithmischer Skala als Funktion der Größe der Verzögerungszeiten, die mit nur sehr geringen Abweichungen eine gerade Linie ergibt, beweist auch, wie genau nun in der neuen Versuchsanordnung die Forderung der Theorie (Gl. 4) erfüllt wird.

§ 12. Die Notwendigkeit, nach jeder Entladung eine gewisse Zeit zu warten, liegt aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich in einer Polarisation der Funkenstrecke, d. h. in der Erscheinung begründet, daß nach einem Funken das Funkenpotential höher ist wie vorher. Bei einer sauberen, frisch abgedrehten Funkenstrecke ist allerdings die Polarisation so gering, daß sie bei einer Funkenpotentialbestimmung nicht wahrgenommen werden kann. Je länger aber die Funkenstrecke im Gebrauche ist, um so mehr erweist sie sich polarisierbar; starke Funken geben größere Polarisation als schwache. Bei ganz schlechten Verhältnissen kann das Funkenpotential nach jedem einzelnen Funken merklich steigen, wie dies Tab. 3 zeigt, in der das gemessene Funkenpotential, sowie die am Galvanometer *G* beobachteten Ausschläge angegeben sind. Die Funkenstrecke war über 3 Monate in Gebrauch gewesen und hatte für mehrere tausend Entladungen gedient. Daß wirklich hier eine Polarisation vorhanden ist, sieht man daraus, daß nach Kommutieren der angelegten Spannung die Entladung schon bei einem viel tieferen Potential sehr kräftig einsetzt.

Tabelle 3.

18. III. 1924. $p = 3{,}53$ mm. Mesothor 8 mg Ra-Äquivalent in 2 cm Distanz.

Funkenpotential	Ausschläge in mm	Bemerkungen	Funkenpotential	Ausschläge in mm	Bemerkungen
489	10	obere Elektrode positiv	498	20	obere Elektrode negativ
497	25	„ „ „	501	15	„ „ „
503	30	„ „ „	501	7	„ „ „
503	10	„ „ „	507	10	„ „ „
503	10	„ „ „	507	10	„ „ „
502	7	„ „ „	507	10	„ „ „
507	15	„ „ „	510	15	„ „ „
508	20	„ „ „	511	15	„ „ „
507	10	„ „ „			Kommutiert bei einer angelegten Spannung von 501 Volt. Ein Ausschlag von 60 mm trat auf.
507	10	„ „ „			
		Kommutiert bei einer angelegten Spannung von 497 Volt. Es trat ein Ausschlag von 50 mm auf.			

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß es sich um einen Polarisationseffekt handelt. Dieser verhinderte wohl auch eine gute Funkenpotentialbestimmung, 'denn bei einer solchen dürfen so große Galvanometerausschläge wie in Tab. 3 nicht auftreten. Unter normalen Bedingungen betragen sie höchstens 1 bis 2 Skalenteile. Nach Herausnahme der Funkenstrecke aus dem Entladegefäß zeigte sowohl die Kathode als auch die Anode auf der Oberfläche je einen dunklen Fleck mit kräftigerer Umrandung von der Größe der Öffnung in dem Ebonitringe, der zwischen den Elektroden liegt; doch war sowohl Fleck wie Umrandung bei der Anode schwächer. Nachdem die Elektroden frisch abgedreht waren, trat die Polarisation weniger rasch auf, immerhin stieg das Funkenpotential während der nächsten Messung wieder um 2 Volt.[1])

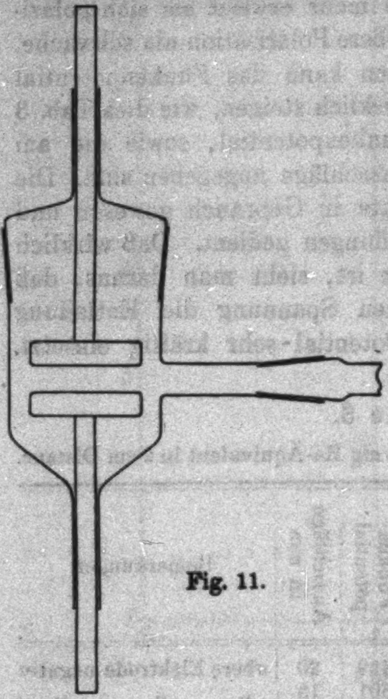


Fig. 11.

Versuche mit einer Funkenstrecke ohne den Ebonitring, der in der **Meyerschen** Funkenstrecke den Abstand der Elektroden definiert, zeigten, daß diese scheinbar weniger rasch zur Polarisation neigt. Die Messingelektroden[2]) von 21 mm Durchmesser (Fig. 11) sitzen dabei auf Messingstäbchen von 4 mm Durchmesser; die Kanten der Elektroden sind etwas abgerundet. Die Elektroden wurden zuerst jede für sich mit weißem Siegellack eingekittet, dann ein sauber abgedrehter Messingring von 4,93 mm Dicke dazwischen gesetzt, der Siegellack etwas erwärmt und nun die Elektroden exakt eingestellt. Ist die richtige Stellung erreicht, so wird am Schliff des Entladegefäßes eine Marke gemacht, der Ring herausgenommen, und der Schliff wieder wie vorher eingestellt. Es war so möglich, eine bis auf etwa 0,5 Volt symmetrische Funkenstrecke zu erhalten, d. h. das Funkenpotential ist bis auf 0,5 Volt unabhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Natürlich ist eine solche Anordnung nur oberhalb des Minimumpotentials brauchbar.

---

[1]) Weitere Untersuchungen über diesen Polarisationseffekt werden im hiesigen Institut ausgeführt. Vgl. dazu auch die Polarisationserscheinungen in Photozellen, **H. Rosenberg**, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 18. 1921.

[2]) Die Elektroden wurden auf der Drehbank sorgfältig abgedreht; ohne die Oberfläche dann noch zu berühren, wurden sie in das Entladegefäß eingekittet.

Auch mit einer derartigen Funkenstrecke war große Sorgfalt bei den Messungen geboten, fortwährend wurde die Symmetrie derselben geprüft. Dabei zeigte sich, daß nach einer Versuchsreihe von 600 Funken die Funkenstrecke um 3 Volt asymmetrisch geworden war. Sie blieb dann in diesem Zustande während Tausenden von Funken, wobei immer die gleiche Elektrode Anode war. Mit der Zeit machte sich aber nach sehr vielen Versuchen wieder Neigung zu stärkerer Polarisation bemerkbar. Darauf wurden etwa 700 kräftige Funken bei kommutierter Spannung erzeugt; hierauf erwies sich die Funkenstrecke um 1 Volt in entgegengesetzter Richtung wie früher asymmetrisch.

Mit der Funkenstrecke ohne Ebonit wurden auch Versuche ohne Zeitrelais angestellt. Man sollte ja meinen, daß dieses jetzt überflüssig wäre, da die Polarisation bei dieser Funkenstrecke sehr gering ist. Dabei zeigte sich folgendes: die registrierten Verzögerungszeiten wiesen einen deutlichen Gang auf. Am Anfang waren sie von derselben Größe, wie sie auch mit dem Zeitrelais erhalten wurden, nahmen dann aber, abgesehen von einigen Schwankungen, immer mehr ab, um schließlich bis auf den Wert des Nullpunktsfehlers zu sinken. Dieser Wert wurde dann, nur hier und da durch einen größeren unterbrochen, zuletzt im wesentlichen allein registriert. Ein besonders deutliches Bild hierfür gibt die folgende Reihe von Verzögerungszeiten: Versuch Nr. 55 ohne Zeitrelais: t in Sekunden: 1,18; 0,30; 0,20; 0,10; 0,12; 0,40; 0,28; 0,10; 0,18; 0,12; 0,58; 0,20; 0,10; 0,10; 0,10; 0,14; 0,12; 0,10; 0,10; 0,10.

Der Nullpunktsfehler war bei diesen Versuchen 0,095 Sekunden. Es sieht so aus, als ob durch die Entladung der Gasinhalt in der Weise etwas verändert würde, daß das Funkenpotential sinkt. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei einer Registrierung mit Zeitrelais und einer Überspannung von $\Delta V = 20$ Volt die Verzögerungszeiten allmählich kleiner wurden. Die kräftige Entladung bei $\Delta V = 20$ Volt scheint den Gasinhalt zu stark zu verändern, als daß er sich während der Ruhezeit von 4 bis 5 Sekunden wieder regenerieren könnte. Dagegen genügt diese Ruhezeit bis zu Überspannungen von 5 Volt, da sich bei solchen Versuchen ein systematischer Gang in der Größe der Verzögerungszeiten nicht bemerkbar machte. Für höhere Überspannungen ist es deshalb nötig, durch Wahl einer kleineren Blockkapazität die Stärke der Entladung möglichst zu vermindern. Es sei noch erwähnt, daß, falls mit ganz schwachen Funken gearbeitet wurde, man auch im verdunkelten Zimmer und mit ausgeruhtem Auge von der Entladung nichts sehen konnte; bei stärkeren Funken war aber deutlich ein Lichtschimmer besonders über der Kathode sichtbar.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Zeitrelais bewirkt, daß die Nachwirkungen des einzelnen Funkens während der Ruhezeit der Apparatur abklingen können. Dabei macht sich als Nachwirkung bei Funkenstrecken mit Ebonit hauptsächlich die Polarisation derselben bemerkbar, während bei Funkenstrecken ohne Ebonit eine der Polarisation entgegengesetzt wirkende Erscheinung, vielleicht eine Veränderung des Gasinhaltes, in der Hauptsache störend auftritt.

§ 13. In § 7 sind die verschiedenen möglichen Fehler, die die Meßanordnung besitzen könnte, angegeben worden. Fehler 1 bis und mit 5 sind, wie gezeigt, in der endgültigen Apparatur nicht mehr vorhanden, dagegen könnte noch Fehler 6 (elektrische Schwingungen) auftreten. In der endgültigen Anordnung ist für den Schutzwiderstand Ω_6 (Fig. 9) der Wert $16 \cdot 10^6$ Ohm gewählt worden. Da die Kapazität des Funkenkreises mindestens 0,5 cm ist (Kapazität der Funkenstrecke), so müßte die Selbstinduktion mindestens 30 Henry sein, damit Schwingungen vorkommen könnten. Da dies aber sicher nicht der Fall ist, so ist Fehler Nr. 6 ebenfalls nicht vorhanden.

§ 14. Mit der endgültigen Anordnung wurden auch die Versuche über die Wirkung der äußeren auslösenden Strahlung wiederholt. Der Abstand *d* des Mesothorpräparates (8 mg Ra-Äquivalent) in horizontaler Richtung von der Funkenstrecke konnte von 2 bis 160 cm variiert werden. Tab. 4 enthält die Resultate eines Versuches. Am Anfang und am Schluß der Messung wurde der Nullpunktsfehler t_0 bestimmt, nach etwa 20—30 Funken das Funkenpotential immer wieder neu kontrolliert.

Tabelle 4.

Versuch Nr. 58. 17. Juli 1924. $p = 3{,}9$ mm. Seit 10. Juli 1924 mit P_2O_5 verbunden.

	d	ΔV	Funken-potential	$\bar{t}$[1])	$\bar{t} - t_0$	$\sqrt{\bar{t} - t_0}$
a	2	5	468 468 468 468	$0{,}09_2$	—	—
b	10	2	468 468 468 468	$0{,}10_1$	$0{,}00_9$	$0{,}09_5$
c	20	2	468 468 468 468	$0{,}11_9$	$0{,}02_7$	$0{,}16_4$
d	40	2	468 468 468 468	$0{,}22_4$	$0{,}13_2$	$0{,}36_3$
e	80	2	468 468 468 468	$0{,}49_2$	$0{,}40_0$	$0{,}63_3$
f	160	2	468 468 468 468	$1{,}47_6$	$1{,}38_4$	1,18
g	160	2	468 468 468 468	$1{,}37_4$	$1{,}28_2$	1,13
h	80	2	468 468 468 468	$0{,}52_6$	$0{,}43_4$	$0{,}65_8$
i	40	2	468 468 468 468	$0{,}20_0$	$0{,}10_8$	$0{,}32_9$
k	20	2	468 468 468 468	$0{,}16_0$	$0{,}06_8$	$0{,}26_1$
l	10	2	468 468 468 468	$0{,}10_7$	$0{,}01_5$	$0{,}13_4$
m	2	2	468 468 468 468	$0{,}09_3$	—	—

Das Funkenpotential in dieser Messung ist äußerst sorgfältig bestimmt, die Ausschläge des Galvanometers betrugen

---

1) Dabei bedeutet hier $\bar{t}$ die direkt aus den registrierten Verzögerungszeiten gebildete mittlere Verzögerungszeit; in ihr steckt noch der Nullpunktsfehler.

höchstens 1 mm. Wie Tab. 4 zeigt, blieb das Funkenpotential während der ganzen Messung konstant. Fig. 12 enthält die graphische Darstellung des Resultats.

Als Ordinate ist $\sqrt{\bar{i} - t_0}$ aufgetragen, als Abszisse die Entfernung des Präparates von der Funkenstrecke in Zentimetern. Jeder Punkt ist aus etwa 50—60 Verzögerungen bestimmt worden. Vor Aufnahme der Kurve Nr. 63 war ein kleiner Glaskolben, der durch einen Hahn abschließbar war und schwach angefeuchtetes Zinkchlorid enthielt, mit der Apparatur verbunden worden. Da über $ZnCl_2$ ein größerer Wasserdampfdruck herrscht als über P_2O_5, konnte die vorher mit P_2O_5 getrocknete Luft etwas angefeuchtet werden. Aus den Kurven der Fig. 12 ist jedenfalls ersichtlich, daß die mittlere Verzögerungszeit von der äußern Bestrahlung abhängig ist. Allerdings nur bei der Kurve Nr. 53 mit $\Delta V = 2$ Volt ergibt sich mit genügender Genauigkeit, daß die Verzögerungszeit wirklich proportional dem Quadrate der Entfernung des radioaktiven Präparates ist, d. h. proportional der äußeren Strahlungsintensität. Denn bei Gültigkeit dieses Gesetzes muß $\sqrt{\bar{i} - t_0}$ als Funktion von d eine gerade Linie ergeben; dieses ist der Fall, nur der Wert bei 160 cm ist etwas zu klein.

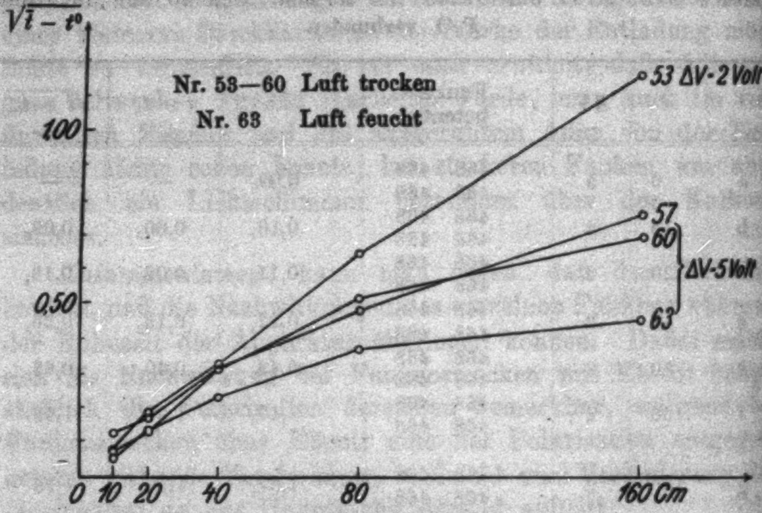


Fig. 12.

Stärkere Abweichungen vom Entfernungsgesetz zeigen die Kurven Nr. 57, 60 und 63. Versuch Nr. 57 wurde am 18. Juli 1924, Nr. 60 am 21. Juli 1924 unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Abweichungen der beiden Kurven Nr. 57 und 60 voneinander lassen sich wahrscheinlich zum Teil auf zufällige Schwankungen der mittleren Verzögerungszeit, die sich bei der relativ geringen Zahl von 50—60 Einzelverzögerungen leicht einstellen können, zurückführen, zum Teil werden sie wohl auch in einer etwas ungenauen Potentialeinstellung begründet sein. Die Luft im Elektrodengefäß kann bei diesen Versuchen als trocken angesehen werden, da sie seit 10. Juli 1924 mit P_2O_5 verbunden war. Kurve Nr. 63 in Fig. 12 gibt die Resultate für feuchte Luft. Vor dem Versuche stand das Entladegefäß eine Zeit lang mit dem Zinkchloridkolben in Verbindung. Es bestätigt sich somit, wie man aus Fig. 12 sieht, die Beobachtung Warburgs, daß die mittlere Verzögerungszeit in feuchter Luft geringer ist als in trockener.

Während aller dieser Versuche befand sich ein Mesothorpräparat von 2 mg Ra-Äquivalent in 3,40 m Entfernung in einem 3 mm dicken Bleirohr.[1] Da die Strahlung, die von diesem Präparate in der Funkenstrecke herrührt, am Orte der Funkenstrecke nur höchsten 5 Proz. der Strahlung des 8 mg Ra-Äquivalentpräparates bei 160 cm Entfernung ausmacht, so läßt sich damit allein das Zurückbleiben der mittleren Verzögerungszeit hinter den Werten, die ein quadratisches Gesetz fordern würde, nicht erklären. Spätere Untersuchungen sollen über diese Abweichungen noch Klarheit schaffen.

Jedenfalls kann man mit aller Bestimmtheit sagen, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hiller und Regener (a. a. O.) bei unseren Versuchen die äußere Bestrahlung der Funkenstrecke die Verzögerungszeit vermindert. Wahrscheinlich dürften Polarisationseffekte die Resultate von Regener bedingt haben, so daß in dieser Arbeit vielleicht nur die Zeit bestimmt worden ist, die bis zum Abklingen der Polarisation verstreicht. Hierfür spricht auch, daß bei Regener wesentlich für die Herstellung reproduzierbarer Verhältnisse war, daß seine Funkenstrecke, wie er sagt, im „stationären Zustande“ verwendet wurde. Diesen „stationären Zustand“ erreichte er durch genügend langen Funkenübergang vor der eigentlichen Messung.

---

[1] Dieses Präparat war in einer anderen Versuchsanordnung des Instituts eingebaut.

§ 15. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, mit der die Verteilungskurve der Verzögerungszeiten und damit die mittlere Verzögerungszeit reproduzierbar bestimmt werden kann.

2. Als Verteilungskurve ergibt sich die theoretisch erwartete

$$n_t = p \cdot \beta \cdot e^{-p \cdot \beta \cdot t}.$$

3. Die mittlere Verzögerungszeit ist von der äußeren Bestrahlung der Funkenstrecke abhängig. Unabhängigkeit wurde nur mit einer fehlerhaften Anordnung gefunden.

4. Die mittlere Verzögerungszeit ist in trockener Luft größer als in feuchter.

5. Die Entladung bewirkt eine Polarisation der Funkenstrecke. Funkenstrecken mit Ebonit weisen dabei größere Neigung zur Polarisation auf, als solche ohne Ebonit. Bei letzteren macht sich noch eine andere Nachwirkung des Funkens bemerkbar, dessen Ursache vielleicht in einer durch die Entladung bedingten Gasänderung zu suchen ist.

Die Versuche über Funkenverzögerung werden fortgesetzt; vorliegende Arbeit bildet nur den ersten Teil einer größeren Untersuchung.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Dr. **Edgar Meyer** im Physikalischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Ich bin Hrn. Prof. E. **Meyer** für sein stetes und förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. **Meissner** habe ich für viele Anregungen, Hrn. Prof. Dr. **Wolfer** für das freundliche leihweise Überlassen eines Chronographen zu danken.

Zürich, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Oktober 1924.)

8. *Bemerkung zu K. Zubers Messung der Verzögerungszeiten bei der Funkenentladung*[1]);

von M. v. Laue.

Einen Apparat, wie den von **Zuber** beschriebenen, denke man sich in einer großen Zahl (N) von Exemplaren in Tätigkeit. Die Zeit t messe man für jeden Apparat vom Zeitpunkt des letzten Funkens an, so daß man sagen kann: Zur Zeit $t = 0$ ist in jedem Apparat ein Funken übergesprungen. Zur Zeit t mag in $N \cdot V(t)$ dieser Apparate noch kein weiterer Funken übergegangen sein. Die Zahl der Entladungen, welche in letzteren im Zeitraum von t bis $t + dt$ stattfindet, ist dann $-N \cdot V'(t)\,dt$, wo V' die Ableitung der Funktion V darstellt.

Die letzterwähnten Funken kommen so zustande, daß sich bei $\beta \cdot N \cdot V(t)\,dt$-Apparaten ein Elektron oder Ion infolge äußerer Einwirkung bildet[2]), und daß in einem Teil dieser Apparate, nämlich bei $p(t) \cdot \beta \cdot N \cdot V(t)\,dt$ Exemplaren, die sonstigen Bedingungen für die Funkenbildung erfüllt sind. Die Wahrscheinlichkeit $p(t)$, daß dies bei einem bestimmten Apparat der Fall ist, betrachten wir als Funktion der seit dem letzten Funken verstrichenen Zeit t; denn jede Entladung wird den Zustand des Apparates ändern, und erst allmählich wird sich der Normalzustand wieder herstellen. Die bei rascher Funkenfolge in Betracht kommende Möglichkeit, daß auch frühere Durchschläge den Zustand beeinflussen, lassen wir zunächst unberücksichtigt.[3])

---

[1]) Vgl. die unmittelbar vorhergehende Arbeit.

[2]) Vgl. § 6 bei **K. Zuber**.

[3]) In den folgenden Formeln tritt stets nur das Produkt $\beta \cdot p(t)$ auf, nicht dessen Faktoren einzeln. Die Zerlegung der Wahrscheinlichkeit $\beta \cdot p(t)$ in eine nur von äußeren Einflüssen und eine nur vom Zustand der Funkenstrecke abhängige Wahrscheinlichkeit, deren Berechtigung bei **Zubers** Versuchen wohl einleuchtend ist, ist somit für die Anwendung des Folgenden nicht wesentlich.

Aus dieser Betrachtung folgt für die Funktion $V(t)$ di Differentialgleichung:

$$-V'(t) = \beta p(t) V(t).$$

Ihre Lösung lautet in Rücksicht auf die Nebenbedingung $V(0) = 1$:

$$V(t) = e^{-\beta\int\limits_0^t p(t)\,dt}.$$

Bei allen N Apparaten tritt in $-NV'(t)\,dt$-Fällen der erste Funken nach der Zeit $t = 0$ im Zeitraum von t bis $t + dt$ ein. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses für den einzelnen Apparat beträgt somit:

$$w(t)\,dt = -V'(t)\,dt = \beta p(t) \cdot e^{-\beta\int\limits_0^t p(t)\,dt}\,dt.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß der erste Funken sich nach der Zeit t bildet, ist, da das obige Integral mit t über alle Grenzen wächst:

$$(1) \qquad n_t^\infty = \int\limits_t^\infty w(t)\,dt = e^{-\beta\int\limits_0^t p(t)\,dt} = V(t).$$

Zubers Kurven in Fig. 7 und 10 stellen dar:

$$\log n_t^\infty = -\beta\int\limits_0^t p(t)\,dt.$$

Wäre die Wahrscheinlichkeit p von t unabhängig, so ergäben sich die von **Zuber** angeführten Gleichungen

$$w(t) = \beta p e^{-\beta p t} \quad \text{und} \quad \log n_t^\infty = -\beta p t.$$

Sie sind durch seine Messungen nur dann bestätigt, wenn er durch das in § 11 beschriebene Zeitrelais den Funkenübergang nach jedem Durchschlag so lange verhindert, bis sich der Normalzustand der Apparatur wieder hergestellt hat. Denn dann ist in den letzten Gleichungen die Zeit t von dem Augenblick des Wiederanlegens der vollen Spannung an zu rechnen. Wir können dasselbe auch dahin ausdrücken, daß bei dieser Anordnung von $t = 0$, dem Augenblick eines Funkens, bis zur Zeit t_0 des Wiederanlegens der Spannung, die Wahrscheinlichkeit $p = 0$ ist, während sie bei t_0 auf den konstanten Wert p_d springt. Dann ergibt sich

$$w(t) = \begin{cases} 0 \\ \beta p_d e^{-\beta p_d (t - t_0)} \end{cases} \text{ und } \log n_t^\infty = \begin{cases} 0 & \text{für } t < t_0, \\ -\beta p_d (t - t_0) & \text{für } t > t_0; \end{cases}$$

in vollster Übereinstimmung mit der Kurve von Fig. 10.

Die Abweichungen, welche Zubers Versuche anfangs ergaben, lassen sich ungezwungen aus der Veränderlichkeit der Funktion $p(t)$ erklären, die danach bei kleinen Werten von t verhältnismäßig klein, wenn nicht ganz Null sein, und dann allmählich zu einem konstanten Endwert ansteigen muß (letzteres haben wir schon oben zu der Aussage verwendet, daß $\int_0^t p(t)\, dt$ mit wachsendem t über alle Grenzen steigt). Man kann sogar aus der empirischen Kurve für n_t^∞ den Verlauf von $p(t)$ quantitativ ermitteln, wobei nur der Faktor β unbestimmt bleibt. Denn es ist

$$\beta p(t) = -\frac{d}{dt} (\log n_t^\infty).$$

Doch ist diese Deutung nicht die einzig mögliche.

Vielmehr wäre denkbar, daß die Funken, welche in der obigen Betrachtung in den N Apparaten zur Zeit 0 überspringen, nicht jeden davon im gleichen Zustand zurücklassen; sei es, daß es verschiedene Entladungsarten gibt, sei es, daß die Vorgeschichte, d. h. Zeit und Art früherer Entladungen, eine Rolle spielt, oder daß beides zutrifft. Wir numerieren mittels der Laufzahl n irgendwie die unmittelbar nach $t = 0$ bei den N Apparaten vorkommenden Znstände und bezeichnen mit $N \cdot a_n$ die Zahl derjenigen, welche einem davon angehören. $N \cdot a_n \cdot V_n(t)$ sei die Zahl der Apparate unter ihnen, welche nach Ablauf der Zeit t noch keinen weiteren Funken erlebt haben. Indem wir die anfangs angestellte Betrachtung auf diese beschränken, finden wir

$$V_n(t) = e^{-\beta \int_0^t p_n(t)\, dt}.$$

(Die Wahrscheinlichkeit des Ansprechens bei einem Apparate dieser Art zur Zeit t, $p_n(t)$, wird sich natürlich von der entsprechenden Wahrscheinlichkeit einer anderen Gattung von

Apparaten unterscheiden.) Die Wahrscheinlichkeit für Funkenbildung in einem *dieser* Apparate zwischen t und $t + dt$ ist dann

$$w_n(t)\,dt = -V_n'(t)\,dt = \beta p_n(t)\,e^{-\beta\int\limits_0^\infty p_n(t)\,dt}\,dt.$$

Greifen wir aber aus der ganzen Zahl N der Apparate einen beliebigen heraus, so ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit durch

$$w(t)\,dt = \sum a_n w_n(t)\,dt = \beta\,dt\cdot\sum a_n p_n(t)\,e^{-\beta\int\limits_0^t p_n(t)\,dt}$$

gegeben. Aus einer Kurve für

$$(2)\qquad n_t^\infty = \int\limits_t^\infty w(t)\,dt = \sum a_n e^{-\beta\int\limits_0^t p_n(t)\,dt}$$

läßt sich dann im allgemeinen sehr wenig über die verschiedenen Wahrscheinlichkeitsfunktionen p_n entnehmen.

Nimmt man jedoch die physikalisch einleuchtende Annahme hinzu, daß jede der Funktionen $p_n(t)$ von einem bestimmten Wert t an so gut wie konstant ist, so zwingt der in Fig. 10 bei Zuber aufgedeckte lineare Zusammenhang zwischen $\log n_t^\infty$ und t zu dem Schluß, daß alle diese Grenzwerte übereinstimmen. Soll nämlich bei konstantem p

$$\sum a_n e^{-\beta\int\limits_0^t p_n(t)\,dt} = a\,e^{-\beta p t}$$

sein, so folgt durch Differentiation und Elimination von $e^{-\beta p t}$

$$\sum a_n\left(p_n(t) - p\right) e^{-\beta\int\limits_0^t p_n(t)\,dt} = 0,$$

eine Gleichung, die als Identität in t durchaus möglich ist, falls die Funktionen $p_n(t)$ nicht weiter bekannt sind. Sind sie aber von einem bestimmten t-Wert an unveränderlich, so folgt aus ihr notwendig $p_n = p$. Das bedeutet aber, daß die Funkenstrecke, wenn nur hinreichend lange kein Funken übergeht, in einen bestimmten von der Vorgeschichte unabhängigen Normalzustand kommt.

Zubers Arbeit beweist unseres Erachtens schlagend, daß 1. beim Zustandekommen einer Entladung in einer Funkenstrecke der von ihm benutzten Art der auf der Ungeordnetheit molekularer Vorgänge beruhende Zufall die entscheidende Rolle spielt; 2. die Wahrscheinlichkeit, daß der Funken auf eine Anregung von außen (Bestrahlung) anspricht, nach Ablauf einer gewissen Zeit (vom letzten Funken an gerechnet) einen bestimmten konstanten Wert annimmt.

(Eingegangen 24. Oktober 1924.)

9. *Zum Paschen-Backeffekt;*
von C. Runge.

A. **Sommerfeld** hat der **Voigtschen** Theorie des Paschen-Backeffekts für die Linienpaare $s - p_1$, $s - p_2$ die vereinfachte Gestalt gegeben, daß er die Änderungen der Energieniveaus von s, p_1, p_2 aufstellt, die sie durch das magnetische Feld erleiden, anstatt wie **Voigt** die Änderungen der Schwingungszahlen der beiden Linien. Die Energieänderung ΔE berechnet **Sommerfeld** für p_1 aus der Gleichung

$$\frac{\Delta E}{ch} = m\mathfrak{o} + \tfrac{1}{2}\sqrt{\mathfrak{o}^2 + \frac{4m\mathfrak{o}\omega}{3} + \omega^2} - \frac{\omega}{2} \left(m = \pm \tfrac{1}{2},\ \pm \tfrac{3}{2}\right),$$

und für p_2 aus

$$\frac{\Delta E}{ch} = m\mathfrak{o} - \tfrac{1}{2}\sqrt{\mathfrak{o}^2 + \frac{4m\mathfrak{o}\omega}{3} + \omega^2} + \frac{\omega}{2} \left(m = \pm \tfrac{1}{2}\right).\,^{1)}$$

Für s ist die normale Änderung

$$\frac{\Delta E}{ch} = \pm\,\mathfrak{o}$$

anzusetzen, wo $\mathfrak{o}$ dem Felde proportional ist und auf je ein Gauss $4{,}7 \times 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt, während ω den Abstand der beiden Linien bedeutet.

Sommerfeld hat unterlassen, hervorzuheben, daß er mit dieser Angabe nicht völlig mit der **Voigtschen** Theorie im Einklang ist. Bei $m = -\frac{1}{2}$ ist nämlich für $\mathfrak{o} < \omega$

$$+\sqrt{\mathfrak{o}^2 - 2\mathfrak{o}\omega + \omega^2} = \omega - \mathfrak{o},$$

für $\mathfrak{o} > \omega$ dagegen

$$+\sqrt{\mathfrak{o}^2 - 2\mathfrak{o}\omega + \omega^2} = \mathfrak{o} - \omega.$$

Nach **Sommerfeld** erhalten wir daher bei $m = -\frac{1}{2}$ die Niveauänderungen

---

1) **Sommerfeld** läßt in seinen Formeln (Z. f. Ph. 8. S. 269. 1922) $-\frac{\omega}{2}$ und $+\frac{\omega}{2}$ fort, weil er den Energieunterschied von dem mittleren Niveau aus darstellt.

$$\frac{\Delta E}{ch} = -2\mathfrak{o} \text{ für } \mathfrak{o} < \omega$$

und

$$\frac{\Delta E}{ch} = -\mathfrak{o} - \omega \text{ für } \mathfrak{o} > \omega,$$

während nach **Voigt** in beiden Fällen $-2\mathfrak{o}$ für die Aufspaltung gesetzt wird. Für das Hauptresultat der Entdeckung von **Paschen** und **Back**, daß die ganze Konfiguration der zehn Komponenten für Werte von $\mathfrak{o}$, die groß gegen ω sind, sich einem normalen Triplet annähert, kommt dabei, wie wir sogleich sehen werden, der Unterschied nicht in Betracht.

Um den ganzen Verlauf der Aufspaltung zu übersehen, ist es bequem, die beiden Quadratwurzeln

$$\sqrt{\mathfrak{o}^2 \pm \tfrac{2}{3}\mathfrak{o}\,\omega + \omega^2}$$

durch einen Näherungsausdruck zu ersetzen, der sowohl für $\mathfrak{o} < \omega$ wie für $\mathfrak{o} > \omega$ brauchbar ist. Wir schreiben dafür

$$(\mathfrak{o} + \omega)\left(1 - \left(1 \mp \frac{1}{3}\right)\frac{2\,\mathfrak{o}\,\omega}{(\mathfrak{o} + \omega)^2}\right)^{1/2},$$

entwickeln nach Potenzen von

$$\left(1 \mp \frac{1}{3}\right)\frac{2\,\mathfrak{o}\,\omega}{(\mathfrak{o} + \omega)^2}$$

und vernachlässigen die zweiten und höheren Potenzen.

Der Näherungsausdruck für $\frac{1}{2}\sqrt{\mathfrak{o}^2 \pm \frac{2}{3}\mathfrak{o}\,\omega + \omega^2}$ lautet dann

$$\frac{1}{2}\left(\mathfrak{o} + \omega - \left(1 \mp \frac{1}{3}\right)\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o} + \omega}\right).$$

Der Fehler, der dabei begangen wird, beträgt für $\mathfrak{o} < \omega$ einen Bruchteil von ω, der in $\mathfrak{o}/\omega$ von zweiter Ordnung ist und für $\mathfrak{o} > \omega$ einen Bruchteil von $\mathfrak{o}$, der in $\omega/\mathfrak{o}$ von zweiter Ordnung ist. Selbst für den ungünstigsten Fall $\mathfrak{o} = \omega$ und unteres Vorzeichen ist der Fehler immer noch kleiner als $\frac{\mathfrak{o} + \omega}{20}$.

Für die durch das magnetische Feld erzeugten Energieänderungen ergibt die **Voigt**sche Theorie somit

$m =$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$
für p_1 $\frac{\Delta E}{ch} =$	$-2\mathfrak{o}$	-2δ	$\mathfrak{o} - \delta$	$+2\mathfrak{o}$
für p_2 $\frac{\Delta E}{ch} =$		$-\mathfrak{o} + 2\delta$	$+\delta$	

wo δ für $\frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o}+\omega}$ geschrieben ist[1]), während bei **Sommerfeld** zwischen $\mathfrak{o} < \omega$ und $\mathfrak{o} > \omega$ unterschieden werden müßte.

Für $\mathfrak{o} < \omega$ ergeben sich bei ihm dieselben Energieänderungen. Für $\mathfrak{o} > \omega$ dagegen müßte man bei $m = -\frac{3}{2}$ statt $-2\mathfrak{o}$ schreiben $-\mathfrak{o} - \omega$.

In diesem Schema übersehen wir nun den Paschen-Backeffekt in seinem ganzen Verlauf. Für schwache Felder schreiben wir

$$\delta = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o}+\omega} = \frac{1}{3}\,\mathfrak{o} - \varepsilon_1 \qquad \left(\varepsilon_1 = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}^2}{\mathfrak{o}+\omega}\right),$$

für starke Felder

$$\delta = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o}+\omega} = \frac{1}{3}\,\omega - \varepsilon_2 \qquad \left(\varepsilon_2 = \frac{1}{3}\,\frac{\omega^2}{\mathfrak{o}+\omega}\right).$$

ε_1 wird für hinreichend schwache Felder ein beliebig kleiner Bruchteil von $\mathfrak{o}$, und ε_2 für hinreichend starke Felder ein beliebig kleiner Bruchteil von ω.

Bei schwachen Feldern wendet man daher am besten den Ausdruck $\delta = \frac{1}{3}\,\mathfrak{o} - \varepsilon_1$, bei starken Feldern dagegen den Ausdruck $\frac{1}{3}\,\omega - \varepsilon_2$ an. Aber beide sind für alle Felder gültig.

Darstellung für schwaches Feld.

m	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$
für p_1	$-2\mathfrak{o}$	$-\frac{2}{3}\mathfrak{o} + 2\varepsilon_1$	$\frac{2}{3}\mathfrak{o} + \varepsilon_1$	$2\mathfrak{o}$
für p_2		$-\frac{1}{3}\mathfrak{o} - 2\varepsilon_1$	$\frac{1}{3}\mathfrak{o} - \varepsilon_1$	

Darstellung für starkes Feld.

m	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$
für p_1	$-2\mathfrak{o}$	$-\frac{2}{3}\omega + 2\varepsilon_2$	$\mathfrak{o} - \frac{1}{3}\omega + \varepsilon_2$	$2\mathfrak{o}$
für p_2		$-\mathfrak{o} + \frac{2}{3}\omega - 2\varepsilon_2$	$\frac{1}{3}\omega - \varepsilon_2$	

Daraus erhalten wir für die Aufspaltungen der Linien

---

[1] Man beachte in der Tabelle dieser Energieänderungen von p_1 und p_2, daß in den mittleren beiden Kolonnen beim Addieren der beiden Beträge δ herausfällt. Es ist das ein spezieller Fall des merkwürdigen, von **Pauli** entdeckten Prinzips der „Permanenz der g-Summen" (Ztschr. f. Phys. 16. S. 155. 1923).

Typus D_1 $(s - p_2)$ und Typus D_2 $(s - p_1)$ durch Differenzenbildung mit den Aufspaltungen $\pm \mathfrak{o}$ für s:

I. Sechs senkrecht den Kraftlinien schwingende Komponenten ($\perp$).

	Typus D_1		Typus D_2			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\perp$:	$-\frac{4}{3}\mathfrak{o} - 2s_1$,	$\frac{4}{3}\mathfrak{o} - s_1$	$-\frac{5}{3}\mathfrak{o} + 2s_1$,	$-\mathfrak{o}$,	$+\mathfrak{o}$,	$+\frac{5}{3}\mathfrak{o} + s_1$

II. Vier parallel den Kraftlinien schwingende Komponenten ($\parallel$).

	Typus D_1		Typus D_2	
	(7)	(8)	(9)	(10)
$\parallel$:	$-\frac{2}{3}\mathfrak{o} - s_1$,	$+\frac{2}{3}\mathfrak{o} - 2s_1$	$-\frac{1}{3}\mathfrak{o} + s_1$,	$+\frac{1}{3}\mathfrak{o} + 2s_1$

oder auch für I:

$$\perp: \quad -2\mathfrak{o} + 2\delta, \quad +\mathfrak{o} + \delta \quad \Big| \quad -\mathfrak{o} - 2\delta, \quad -\mathfrak{o}, \quad +\mathfrak{o}, \quad +2\mathfrak{o}, \quad -\delta$$

und für II:

$$\parallel: \quad -\mathfrak{o} + \delta, \quad +2\delta \quad \Big| \quad -\delta, \quad +\mathfrak{o} - 2\delta$$

$$s_1 = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}^2}{\mathfrak{o} + \omega}, \qquad \delta = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o} + \omega} = \frac{1}{3}\,\omega - s_2.$$

Diese beiden Darstellungen sind der schönen Untersuchung von Kent angepaßt, die er im Tübinger Laboratorium unter Mitwirkung von Paschen, Back, Gerlach und Ignatieff ausgeführt hat.[1] Er untersucht die Aufspaltung von Li 6708 und zeichnet sie zusammen mit der dem Felde proportionalen Aufspaltung für eine Reihe von Feldern von $\mathfrak{o} = 0{,}2\,\omega$ bis $\mathfrak{o} = 6{,}3\,\omega$ ($\mathfrak{o} = \omega$ entspricht bei ihm ungefähr einem Felde von 7000 Gauss). Die senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Komponenten sind bei ihm nach der Größe ihrer Schwingungszahlen bei schwachen Feldern also in der Reihenfolge von links nach rechts der obigen Tabellen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 numeriert, die parallel schwingenden mit 7, 8, 9, 10. In Übereinstimmung mit der Theorie, nach der die Intensitäten der 10 Komponenten mit wachsender Feldstärke sich ändern, beobachtet Kent das Verschwinden der Komponenten 1, 6, 7, 10. Von den übrig bleibenden Komponenten sollen 4 und 5 nach der Voigtschen Theorie sich von ihrer dem Felde proportionalen Aufspaltung nicht entfernen, während 3 und 9 um $2\varepsilon_1$ und ε_1 weiter vorwärts, 2 und 8 um $-\varepsilon_1$ und $-2\varepsilon_1$ weiter zurückrücken.

---

[1] N. A. Kent, Astroph. Journ. 40. S. 337. 1914.

Nach Sommerfeld sollte sich dagegen die Komponente 4 anders verhalten und sich für $\mathfrak{v} > \omega$ um $\mathfrak{v} - \omega$ von ihrer dem Feld proportionalen Aufspaltung entfernen. Die Kentschen Beobachtungen schließen die Sommerfeldsche Folgerung aus, während sie mit der Voigtschen Formel vereinbar sind. Es kann kein Zweifel sein, daß die Komponente 4 keineswegs um $\mathfrak{v} - \omega$ weiter vorwärts rückt; vielmehr verschmilzt sie bei Kent mit 3, von der sie nach Voigt um den kleinen Betrag von $2\delta = \frac{2}{3}\,\frac{\mathfrak{v}\omega}{\mathfrak{v}+\omega}$ abstehen soll. Nur auf der Zeichnung für $\mathfrak{v} = 1{,}45\,\omega$ führt Kent[1]) die beiden Komponenten getrennt auf in einem Abstand von ungefähr $\omega/2$, was der Formel entspricht.

Um zu erkennen, wie die Komponenten der beiden Linien bei wachsender Feldstärke ineinander greifen, beziehen wir beide auf D_2, indem wir $-\omega$ zu den Schwingungszahlen der Komponenten von D_1 hinzufügen. Da $\omega = 3\delta + 3\varepsilon_2$, so haben wir:

$$\begin{aligned}
\perp:\ & -2\mathfrak{v} - \delta - 3\varepsilon_2,\ \ \mathfrak{v} - 2\delta - 3\varepsilon_2,\ \ -\mathfrak{v} - 2\delta, \\
& \qquad -\mathfrak{v},\ \ +\mathfrak{v},\ \ +2\mathfrak{v} - \delta, \qquad \left(\varepsilon_2 = \frac{1}{3}\,\frac{\omega^2}{\mathfrak{v}+\omega}\right) \\
\parallel:\ & -\mathfrak{v} - 2\delta - 3\varepsilon_2,\ \ -\delta - 3\varepsilon_2,\ \ -\delta,\ \ \mathfrak{v} - 2\delta
\end{aligned}$$

In Sommerfelds Darstellung ist für $\mathfrak{v} > \omega$ bei der vierten senkrecht schwingenden Komponente $-\omega$ statt $-\mathfrak{v}$ zu schreiben.

Der Abstand der parallelen Komponenten (9) — (8) ist $3\varepsilon_2 = \frac{\omega^2}{\mathfrak{v}+\omega}$, also immer positiv. Für $\mathfrak{v} < \omega$ ist das gleich $\omega - \mathfrak{v}$ bis auf Größen 2. Ordnung in $\mathfrak{v}$. Für $\mathfrak{v} > \omega$ dagegen wird der Abstand beliebig klein, z. B. für $\mathfrak{v} = 6{,}3\,\omega$, dem höchsten von Kent beobachteten Felde gleich $\frac{1}{7}\,\omega$ (für Li 6708 gleich $0{,}05\ \mathrm{cm}^{-1}$). In der Tat fließen bei Kent von etwa $\mathfrak{v} = 1{,}4\,\omega$ an die beiden Komponenten zusammen und enden bei $\mathfrak{v} = 6{,}3\,\omega$ als ziemlich scharfe Linie. Wäre die Sommerfeldsche Formel richtig, so müßte die Komponente 4 für

---

[1]) Fig. XI der Kentschen Tafel S. 347.

$\mathfrak{o} > \omega$ eine um $2\delta = \frac{2}{3}\frac{\mathfrak{o}\,\omega}{\mathfrak{o}+\omega}$ kleinere Schwingungszahl haben als 8. Auf der Zeichnung $\mathfrak{o} = 1{,}45\,\omega$[1], wo 4 von 3 getrennt beobachtet ist, ist der Abstand von 8 aber größer als ω.

Der Abstand zwischen den Komponenten 2 und 5 soll nach Voigt gleich $\omega - \delta = \frac{2}{3}\omega + \varepsilon_2$ sein. Kent findet in der Tat, daß der Abstand von 2 und 5, der bei verschwindendem Feld gleich ω ist, mit wachsendem $\mathfrak{o}$ nach der Formel bis zu $\mathfrak{o} = 2{,}7\,\omega$ abnimmt. Auf der Zeichnung für $\mathfrak{o} = 2{,}4\,\omega$ und denen für $\mathfrak{o} = 5{,}2\,\omega$ und $6{,}3\,\omega$ sind die beiden Komponenten allerdings nicht mehr getrennt. Die Komponente 2 rückt also, wie die Formel es verlangt, mit wachsendem Felde über die Komponenten 3 und 4 hinüber und nähert sich 5 bis auf einen im Verhältnis zu $\mathfrak{o}$ kleinen Abstand. 5 behält dabei seine dem Felde proportionale Aufspaltung $\mathfrak{o}$. Die Komponente 2 würde, wenn sie ihre anfängliche, dem Felde proportionale Aufspaltung $\frac{2}{3}\mathfrak{o}$ beibehielte, für das Feld $\mathfrak{o} = 2{,}7\,\omega$ die Komponente 5 bis auf $\omega/10$ eingeholt haben. Die Beobachtung bestätigt indessen die Forderung der Formel.

Der einzige Punkt, wo Kents Beobachtung mit der Theorie nicht übereinstimmt, ist, wie er selbst schon bemerkt hat, die Lage der Komponente 7. Ihr Abstand von 8 ist nach der Theorie gleich

$$\mathfrak{o} + \delta = \frac{1}{3}\omega + \mathfrak{o} - \frac{1}{3}\frac{\omega^2}{\mathfrak{o}+\omega}\,.$$

Die Beobachtungen sind damit im Einklang bis etwa $\mathfrak{o} = 1{,}4\,\omega$. Aber für $\mathfrak{o} = 2{,}5\,\omega$ und $\mathfrak{o} = 5{,}2\,\omega$, wo Kent die Komponente 7 noch beobachtet haben will, sollte der Abstand von 8 nach der Theorie etwa $2{,}7\,\omega$ und $5{,}5\,\omega$ sein, während Kent in beiden Fällen nur etwa ω findet. Man möchte geneigt sein, zu glauben, daß hier eine fremde Linie an Stelle der Komponente 7 gemessen ist. Denn in den Komponenten 7 und 2 haben wir es mit demselben Term ($m = \frac{1}{2}$) der Aufspaltung von p_2 zu tun. Die Schwingungszahlen der beiden Komponenten unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß einmal der Unterschied gegen das Energieniveau von s für $m = \frac{1}{2}$ und einmal gegen das für $m = -\frac{1}{2}$ genommen werden muß. Da diese beiden aber zweifellos um $2\mathfrak{o}$ voneinander abstehen, so muß dies auch der Abstand der beiden Komponenten 2 und 7 sein. Kents Resultat, daß der Abstand für große Felder ungefähr gleich $\mathfrak{o} + \mathfrak{w}$ ist, würde mit der Termzerlegung der Spektrallinien nicht vereinbar sein und würde damit die Grundlagen der modernen Spektroskopie erschüttern.

---

[1] Fig. XI der Kentschen Tafel S. 347.

Ich fasse die Ergebnisse dieses Aufsatzes in den beiden Thesen zusammen.

1. Die Abweichung der Sommerfeldschen Darstellung des Paschen-Backeffekts von Voigts Formeln entspricht nicht den Tatsachen.

2. In Kents Beobachtung der magnetischen Aufspaltung von Li 6708 Å.-E. ist das Verhalten der Komponente 7 mit unsern Anschauungen von der Termzerlegung der Spektrallinien nicht vereinbar.

(Eingegangen 14. Oktober 1924.)

10. *Zeemaneffekt bei Multipletts höherer Stufe;*
von A. Landé.

Inhalt: § 1. Empirische Gesetzmäßigkeiten der Aufspaltungsfaktoren *g*. — § 2. Erste Methode zur Berechnung der *g*. — § 3. Zweite Methode.

§ 1. Im Anschluß an **Paschens**[1]) Analyse des Neonspektrums haben **Heisenberg** und Verf.[2]) die *Struktur* der Multipletts höherer Stufe auf Grund eines Verzweigungsprinzips behandelt, d. h. die Termvielfachheit und die Ordnung der inneren (= Gesamtimpuls-)Quantenzahlen J bei denjenigen Termen abgeleitet, an deren Atomrumpfimpuls R außer Elektronen der niedrigsten Impulsquantenzahl $K = {}^1/_2$ auch Elektronen mit $K = {}^3/_2$, ${}^5/_2$, ${}^7/_2$ usw. beteiligt sind. Bei der vorliegenden Besprechung ihrer *Zeemaneffekte* wird die Kenntnis der eben zitierten Arbeit über die Struktur der höheren Multiplettstufen vorausgesetzt. — Das einzige bisher eingehend experimentell studierte Beispiel eines Multiplettsystems zweiter Stufe ist das von **Paschen** analysierte *Neonspektrum*; dieses läßt als Singulett-Triplett-Triplett-Quintettsystem zweiter Stufe (1335-System) alle wesentlichen Züge der Multiplettstruktur höherer Stufen erkennen. Entsprechendes gilt vom Zeemaneffekt: auch hier liegen nur bei *Neon* als einzigem Beispiel einigermaßen vollständige magnetische Untersuchungen eines Spektrums zweiter Stufe vor, welche in der vorangehend gedruckten Arbeit von **Back**[3]) ihre Vollendung finden. Nachdem sich dort aber alle wesentlichen Züge der theoretischen Voraussage in vollem Umfang bestätigt haben, können die so erprobten Gesetzmäßigkeiten hypothetisch auch auf andre Multiplettsysteme höherer Stufe ausgedehnt werden.

Backs Analyse der Zeemantypen des Neons scheint zu ergeben, daß die **Rungesche** Regel und wahrscheinlich auch

---

1) **F. Paschen**, Ann. d. Phys. **60**. S. 405. 1919; **63**. S. 201. 1920.
2) **A. Landé** u. **W. Heisenberg**, Zeitschr. f. Phys. **25**. S. 279. 1924.
3) **E. Back**, Ann. d. Phys. Paschenheft 1925.

die Prestonsche Regel durchbrochen ist; das würde heißen: die Aufspaltung der Linien und Terme läßt sich im allgemeinen nicht mehr durch rationale Vielfache der normalen Aufspaltung $\Delta \nu = o$ (o = Larmorpräzissionszahl) darstellen und hängt überdies noch von der Laufzahl n der Terme ab, wäre also nicht mehr innerhalb einer Serie konstant.[1]) Dadurch büßt der Zeemaneffekt als serienanalytisches Hilfsmittel bei den Multipletts höherer Stufe stark an Wert ein; dasselbe gilt von den Intervallverhältnissen, die bei den Multipletts erster Stufe durch die „Intervallregel" beherrscht waren. Es ist aber gerade die Aufgabe der vorliegenden Note, diejenigen Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen, welche *allgemein* auch noch bei den Multipletts höherer Stufe, speziell bei ihrem Zeemaneffekt, gelten. —

Es sind also nicht mehr alle g-Werte höherer Stufe rational und mit zunehmender Laufzahl konstant, jedoch ergänzen sich die g der Terme mit gemeinsamem K und J zu rationalen und konstanten *g-Summen*, deren Werte allgemeinen Gesetzen gehorchen. Z. B. haben die drei Neon-p-Terme mit $J = {}^5/_2$ (nämlich p_4, p_6 und p_8 nach Paschens Bezeichnung) zwar einzeln irrationale und mit der Laufzahl n variable g-Werte, jedoch ist die Summe ihrer drei g rational und konstant $\Sigma g = 11/3$. Die Summe 11/3 verteilt sich also in irrationaler und variabler Weise auf die *drei* Terme p_4, p_6, p_8; dieses Vorkommnis ist in Tab. 1 angedeutet durch die Schreibweise 11/3 : 3. Nur wo ein J durch einen einzigen Term vertreten ist (z. B. hat von den Neon-p-Termen nur p_9 den J-Wert ${}^7/_2$), kommt diesem Term ein rationaler und konstanter Aufspaltungsfaktor g zu (p_9 hat $g = {}^4/_3$). Tab. 1 sagt die g-Werte bzw. g-Summen für die s-, p-, d- und f-Terme der einfachsten Multiplettsysteme zweiter Stufe voraus, darunter für das n^{1335}-System des Neons. Die Tabelle kann auf

---

[1]) Dieses Verhalten ist theoretisch von Heisenberg (Zeitschr. f. Phys. 26. S. 291. 1924, besonders S. 305—306) erwartet worden. Heisenberg vermutet gleichzeitig, daß auch die Rationalität der Aufspaltungen bei den Termen *erster* Stufe nur angenähert gelte mit der Genauigkeit, mit welcher die durch Kopplung hervorgerufenen periodischen Bahnstörungen zu vernachlässigen sind. Back selbst vertritt auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse (a. a. O.) den Standpunkt, daß bei den ersten Gliedern der Neon-s- und p-Termserien die g-Werte sämtlich Vielfache von ${}^1/_{30}$ seien.

Tabelle 1.

J	1	2	3	4	5
s	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$			$\boxed{n^{24}}$
p	$\frac{8}{3}:2$	$\frac{32}{15}:2$	$\frac{6}{5}$		
d	$\frac{2}{3}$	$\frac{32}{15}:2$	$\frac{72}{35}:2$	$\frac{8}{7}$	
f		$\frac{4}{5}$	$\frac{72}{35}:2$	$\frac{128}{63}:2$	$\frac{10}{9}$

J	1	2	3	4	5	6
s		$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$			$\boxed{n^{46}}$
p	$\frac{2}{3}$	$\frac{32}{15}:2$	$\frac{72}{35}:2$	$\frac{8}{7}$		
d	$\frac{8}{3}:2$	$\frac{32}{15}:2$	$\frac{72}{35}:2$	$\frac{128}{63}:2$	$\frac{10}{9}$	
f	$\frac{2}{3}$	$\frac{32}{15}:2$	$\frac{72}{35}:2$	$\frac{128}{63}:2$	$\frac{200}{99}:2$	$\frac{12}{11}$

J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	$^{11}/_2$
s	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$			$\boxed{n^{1335}}$
p	$\frac{0}{0}:2$	$5:4$	$\frac{11}{3}:3$	$\frac{4}{3}$		(Neon)
d	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{41}{12}:3$	$\frac{5}{4}$	
f		$\frac{1}{2}$	$\frac{17}{6}:3$	$\frac{25}{6}:4$	$\frac{33}{10}:3$	$\frac{6}{5}$

J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	$^{11}/_2$	$^{13}/_2$
s		$\frac{1}{2}$	$\frac{13}{6}:2$	$\frac{4}{3}$			$\boxed{n^{3557}}$
p	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{41}{12}:3$	$\frac{5}{4}$		
d	$\frac{0}{0}:2$	$5:4$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{25}{6}:4$	$\frac{33}{10}:3$	$\frac{6}{5}$	
f	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{25}{6}:4$	$\frac{41}{10}:4$	$\frac{97}{30}:3$	$\frac{7}{6}$

beliebige andre Terme zweiter Stufe erweitert werden, indem man eine der beiden gleich zu beschreibenden Berechnungsmethoden anwendet. Diese Berechnungsmethoden konnten natürlich nur mit Hilfe modellmäßiger Vorstellungen im Anschluß an Bohrs Theorie gefunden werden. Da letztere aber gerade bei ihrer Anwendung auf die Multipletts sich als ergänzungsbedürftig erwiesen hat, soll die Modellvorstellung im folgenden nur in Fußnoten angedeutet werden, während der Haupttext sich auf die Wiedergabe der formalen Berechnungsmethoden und ihrer empirisch verifizierbaren Resulate beschränkt. Besonderen Wert legen wir auf die Feststellung, daß das „Verzweigungsprinzip“, welches sich bereits zur Ableitung der *Struktur* höherer Multiplettstufen bewährt hatte, hier auch am *Zeemaneffekt* seine Fruchtbarkeit und Zuverlässigkeit beweist. Im besonderen gelingt die Ableitung der Neon-Zeemaneffekte nur auf Grund der Annahme, daß außer Elektronen mit $K = {}^1/_2$ *ein* Elektron mit $K > {}^1/_2$ den *Rumpfimpuls* aufbaut, während bei Termen erster Stufe die wörtlich entsprechende Ableitung zur Struktur und zu der g-Formel auf Grund der Annahme führt, daß der Rumpfimpuls aus lauter Elektronen $K = {}^1/_2$ aufgebaut ist. Diese Annahmen über den Aufbau des Rumpfimpulses bei Termen erster bzw. zweiter Stufe müssen daher zu den gesichertsten modellmäßigen Folgerungen aus der Beobachtung der Multipletts und ihrer magnetischen Linienzerlegung angesehen werden, so lange man auf dem Boden der Bohrschen Theorie der Spektren in ihrer bisherigen Form fußt.

§ 2. Die *erste Berechnungsmethode*, welche zu den obigen g-Tabellen führt, ist eine Verbindung des *Verzweigungsprinzips* von Heisenberg und Verf. mit dem *Permanenzprinzip* der g-Summen beim Übergang von schwachem zu starkem Feld, welches W. Pauli[1]) bei den Multipletts erster Stufe benutzte.

Ihre Anwendung auf den Zeemaneffekt möge zunächst bei den Multipletts erster Stufe erläutert werden, wo das zu vorletzt eingefangene Elektron einen s-Term des *Ions* verursacht, etwa einen Dublett-$\mathfrak{s}$-Term mit der Aufspaltung:

$m =$	$-{}^1/_2$	$+{}^1/_2$
$m g =$	-1	$+1$

---

[1]) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 155. 1923.

Wird jetzt ein weiteres Elektron als *s*-Term gebunden, so *verzweigen* sich die obigen *m*-Werte in $m \pm {}^1/_2$, die *mg*-Werte gleichzeitig in $mg \pm 1$, entsprechend folgendem Schema[1]):

	m	-1	$-{}^1/_2$	0	$+{}^1/_2$	$+1$
Dublett *s*-Term des Ions	mg		-1		$+1$	
		$\swarrow$		$\searrow$ $\swarrow$		$\searrow$
Singulett- und Triplett-*s*-Term des Atoms	mg	-2		$0, 0$		$+2$

Diese Verzweigung von *m* und *mg* des Dublett-*s*-Terms führt, wie man sieht, zu den *m* und *mg* des Singulett- und des Triplett-*s*-Terms, welche ja in starkem wie in schwachem Feld die Werte

Singulett-*s*-Term
$mg = 0$

Triplett-*s*-Term
$mg = -2, 0, +2$

besitzen. Die Aufspaltung der *p*-Terme (bzw. *d*-Terme bzw. *f*-Terme) in *starkem* Feld erhält man durch Vermehrung der *m* und *mg* des *s*-Terms um 0 und ± 1 (bzw. um 0, ± 1, ± 2 bzw. um 0, ± 1, ± 2, ± 3), d. h. man erhält folgendes Schema[2]) für starkes Feld:

Singulett-mg_{stark}.

m	-2	-1	0	1	2
S			0		
P		-1	0	1	
D	-2	-1	0	1	2

Triplett-mg_{stark}.

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
s			-2	0	2		
p_{123}		-3	$-2, -1$	$-1, 0, 1$	$1, 2$	3	
d_{123}	-4	$-3, -2$	$-2, -1, 0$	$-1, 0, 1$	$0, 1, 2$	$2, 3$	4

---

[1] Modellmäßig bedeutet dies: durch Einfangung des Elektrons wird die Rumpfimpulskomponente *m* um $\pm {}^1/_2$ größer, die magnetische Rumpfenergie (doppelt normal) also um ± 1 größer (im Quantenmaß).

[2] Modellmäßig: während ein *s*-Term-Leuchtelektron in starkem Feld infolge Querstellung keinen Beitrag zu *m* und zu *mg* gibt, liefert ein *p*-Term-Leuchtelektron (magnetisch normal) die Beiträge 0, ± 1, ein *d*-Term-Leuchtelektron die Beiträge 0, ± 1, ± 2.

Das Permanenzprinzip der g-Summen führt von hier aus *eindeutig* zu den mg-Werten in *schwachem Feld:* Die in je einem Quadranten stehenden Werte mg_{stark} werden summiert und diese Summe neu aufgeteilt in der Art, daß die einzelnen neuen Summanden mg_{schwach} als Produkt von m mit von m unabhängigen Faktoren g_{schwach} auftreten. Diese Neuaufteilung der mg-Summen führt zu folgendem Schema:

Singulett-mg_{schwach}.

m	-2	-1	0	1	2
S			0		
P		-1	0	1	
D	-2	-1	0	1	2

Triplett-mg_{schwach}.

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
s			-2	0	2		
p_{123}		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$	$0, 0, 0$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{6}{2}$	
d_{123}	$-\frac{12}{3}$	$-\frac{8}{3}, -\frac{14}{6}$	$-\frac{4}{3}, -\frac{7}{6}, -\frac{1}{2}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{7}{6}, \frac{4}{3}$	$\frac{14}{6}, \frac{8}{3}$	$\frac{12}{3}$

d. h. zu folgenden bekannten g-Werten in schwachem Feld:

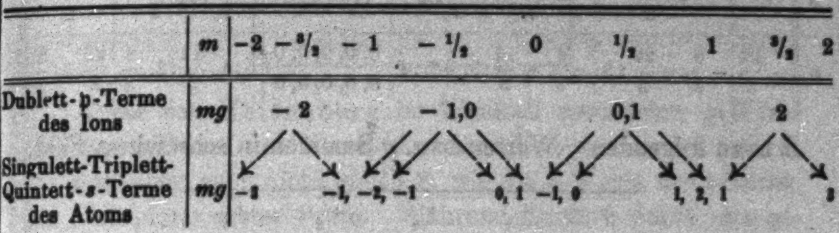
J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$
S	$^0/_0$		$\boxed{n^1}$
P		1	
D			1

J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$
s		2		$\boxed{n^3}$
p	$^0/_0$	$^3/_2$	$^3/_2$	
d		$^1/_2$	$^7/_6$	$^4/_3$

Wir wenden nun wörtlich dasselbe Verfahren auf die Multipletts höherer Stufe an. Als Beispiel nehmen wir wieder das n^{1335}-System des *Neonatoms*. Hier ist das zu vorletzt eingefangene Elektron als Dublett-$\mathfrak{p}$-Term des Ions gebunden; die Aufspaltung des $\mathfrak{p}_1$- und $\mathfrak{p}_2$-Terms in starkem Feld ist:

m	$=$	$-^3/_2$	$-^1/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$
mg_{stark}	$=$	-2	$-1, 0$	$0, 1$	2

Wird jetzt ein weiteres Elektron als *s*-Term gebunden, so *verzweigen* sich diese *m*-Werte in $m \pm {}^1/_2$, die *mg*-Werte gleichzeitig in $mg \pm 1$, entsprechend folgendem Schema:



	m	-2	$-{}^3/_2$	-1	$-{}^1/_2$	0	${}^1/_2$	1	${}^3/_2$	2
Dublett-p-Terme des Ions	mg		-2		$-1, 0$		$0, 1$		2	
Singulett-Triplett-Quintett-*s*-Terme des Atoms	mg	-3		$-1, -2, -1$		$0, 1, -1, 0$		$1, 2, 1$		3

Die Aufspaltung der *p*-Terme (bzw. *d*-Terme bzw. *f* Terme) in starkem Feld erhält man durch Vermehrung der *m* und *mg* der *s*-Terme um 0 und ± 1 (bzw. um 0, ± 1, ± 2 bzw. um 0, ± 1, ± 2, ± 3), d. h. man erhält folgendes Schema für starkes Feld:

1335-System-mg_{stark}.

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
s		-3	$-1, -2, -1$	$0, 1, -1, 0$	$1, 2, 1$	3	
p	-4	$-3, -3$ $-2, -2$	$0, -2, -2, -1$ $-1, -1, -1, -1$	$-1, -1, 0, 0, 0$ $0, 0, 0, 1, 1$	$0, 2, 2, 2$ $1, 1, 1, 1$	$3, 3$ $2, 2$	4

Das Permanenzprinzip der *g*-Summen führt von hier aus zu den *mg*-Werten in *schwachem Feld:* Die in je einem Quadranten stehenden Werte mg_{stark} werden summiert und diese Summen neu aufgeteilt in der Art, daß die einzelnen neuen Summanden mg_{schwach} als Produkte von *m* mit von *m* unabhängigen Faktoren g_{schwach} auftreten. Diese Neuaufteilung ist hier aber *nicht mehr eindeutig* ausführbar; vielmehr haben innerhalb eines Quadranten nur mehrere mg_{schwach} zusammen eine eindeutig bestimmte Summe. Wir wollen durch die Schreibweise $\frac{5}{2}:2$ andeuten, daß die *mg*-Summe $\frac{5}{2}$ sich in nicht eindeutig vorauszusagender Weise auf zwei Summanden verteilt. Die Neuaufteilung führt dann zu folgendem Schema:

1335-System-mg_{schwach}.

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
s		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}:2$	$0, 0, 0, 0$	$\frac{5}{2}:2, \frac{3}{2}$	$\frac{6}{2}$	
p	$-\frac{12}{3}$	$-\frac{8}{3}, -\frac{22}{2}:3$	$-\frac{4}{3}, -\frac{11}{3}:3, -5:4$	$0, 0, 0, 0, 0$ $0, 0, 0, 0, 0$	$5:4, \frac{11}{3}:3, \frac{4}{3}$	$\frac{22}{3}:3, \frac{8}{3}$	$\frac{12}{3}$

d. h. zu folgenden g-Werten bzw. g-Summen in schwachem Feld:

J	${}^1/_2$	${}^3/_2$	${}^5/_2$	${}^7/_2$
s	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$	$\boxed{n^{1335}}$
p	$\frac{0}{0}:2$	$5:4$	$\frac{11}{3}:3$	$\frac{4}{3}$

Das ist der Anfang der g-Tabelle des n^{1335}-Systems (Tab. 1). Mit derselben Methode kann die Fortsetzung dieser Tabelle und die g-Werte bzw. g-Summen der andern Termsysteme zweiter Stufe gewonnen werden.

§ 3. Die eben dargestellte Methode, welche den Umweg über die mg in starkem Feld nimmt, ist ziemlich umständlich besonders bei den d-, f- und höheren Termen. Man gelangt aber zu genau demselben Resultat der Tab. 1 durch ein anderes Verfahren, welches den Umweg über gewisse *„ideale“ g-Werte* in schwachem Feld einschlägt, die nach einer Vermutung von Heisenberg als Grenzwerte von g bei großer Laufzahl n aufzufassen wären (eine wegen experimenteller Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Zeemaneffekten höherer Serienglieder noch nicht bestätigte Vermutung). Diese zweite Methode werde wieder am Beispiel des Neons erläutert.

Fängt der Dublett-$\mathfrak{p}$-Termzustand des Neonions (Rumpf $R = {}^3/_2$ und Leuchtelektron $K = {}^3/_2$) ein weiteres Elektron $K = {}^1/_2$ ein, so sollten die dadurch gebildeten s-Terme des Neonatoms dieselben Zeemaneffekte besitzen, als wenn *zuerst* das Elektron $K = {}^1/_2$ den Rumpf $R = {}^3/_2$ umläuft und dann erst das Elektron $K = {}^3/_2$ eingefangen wird (Vertauschung der Reihenfolge bei der Einfangung der letzten zwei Elektronen). Letztere Reihenfolge führt aber zu den Termen mit dem Rumpf ${}^3/_2 \pm {}^1/_2$

und dem Leuchtelektron $^3/_2$, d. h. zu p-Termen des Singulettsystems und Triplettsystems erster Stufe mit den g-Werten 1 bzw. $^0/_0$, $^3/_2$, $^3/_2$, d. h. geordnet nach J:

$J = {}^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$
$g = {}^0/_0$	$1,\ {}^3/_2$	$^3/_2$

Diese von **Heisenberg** im Idealfall erwarteten g-Werte der vier s-Terme des Neons sind zum Teil verschieden von 1; sie sind aber auch nicht gleich 2, wie die g-Werte der s-Terme bei Multipletts erster Stufe. Während letztere durch die gewöhnliche g-Formel

$$g = 1 + \delta = 1 + \frac{J^2 - {}^1/_4 + R^2 - K^2}{2\,(J^2 - {}^1/_4)}$$

(bei s-Termen ist $J = R$, also $\delta = 1$, $g = 2$)

beherrscht waren, genügen die idealen g-Werte obiger vier Neon-s-Terme ($\delta = 1$) den vier geänderten g-Formeln

$$g = 1; \qquad g = 1,\ g = 1 + \tfrac{1}{2}\delta \qquad g = 1 + \tfrac{1}{2}\delta.$$

Wendet man dieselben neuen vier g-Formeln auch auf die p-, d-, f- usw. Terme an[1]), so gelangt man zu folgenden vier neuen g-Tabellen (nach **Heisenberg** vielleicht für große n gültig):

	Singulett $R = {}^1/_2$			Triplett $R = {}^3/_2$				Triplett $R = {}^3/_2$				Quintett $R = {}^5/_2$					K
s	$\frac{0}{0}$				1				$\frac{3}{2}$					$\frac{3}{2}$			$^1/_2$
p		1		$\frac{0}{0}$	1	1		$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$			$\frac{7}{4}$	$\frac{17}{12}$	$\frac{4}{3}$		$^3/_2$
d			1		1	1	1		$\frac{3}{4}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$	$^5/_2$
J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	

---

[1]) Modellmäßig bedeutet dies: Der g-Wert des s-Terms mißt direkt die magnetische Anomalität des Rumpfs, welche dann auch bei den höheren Termen erhalten bleibt.

Wir ordnen jetzt diese idealen g nach ihren J-Werten:

J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
s	$\frac{0}{0}$	$1, \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		
p	$\frac{0}{0}, \frac{0}{0}$	$1, 1, \frac{5}{4}, \frac{7}{4}$	$1, \frac{5}{4}, \frac{17}{12}$	$\frac{4}{3}$	
d	$\frac{0}{0}$	$1, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}$	$1, 1, \frac{13}{12}, \frac{5}{4}$	$1, \frac{7}{6}, \frac{5}{4}$	$\frac{5}{4}$

Von hier aus sind die realen g-Werte dadurch gekennzeichnet, daß sie zwar mehr oder weniger von den idealen g abweichen, aber innerhalb jedes Quadranten dieselbe *g-Summe* besitzen wie die idealen g-Werte desselben Quadranten. Bedeutet wieder $\frac{5}{2}:2$, daß die g-Summe $\frac{5}{2}$ sich auf nicht allgemein angebbare Weise auf zwei Terme verteilt, so führt die letzte ideale g-Tabelle durch Summierung innerhalb jedes Quadranten zu folgender Tabelle realer g-Werte (bzw. g-Summen derjenigen g, welche gemeinsames J besitzen):

J	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
s	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$		
p	$\frac{0}{0}:2$	$5:4$	$\frac{11}{3}:3$	$\frac{4}{3}$	
d	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{41}{12}:3$	$\frac{5}{4}$

Das ist wieder der Anfang der g-Tabelle § 1 für das n^{1335}-System zweiter Stufe. Auf entsprechende Weise erhält man auch die andern g-Tabellen § 1, indem man zunächst die idealen g-Werte der s-Terme höherer Stufe aus der Reihenfolgenvertauschung bei der Einfangung der zwei letzten Elektronen ableitet, aus ihnen die idealen g-Formeln entnimmt und von ihren idealen g-Werten durch Summierung zu den realen g-Summen übergeht.

Wie diese g-Summen in einzelne g-Summanden aufzuteilen sind, läßt sich bisher nicht allgemein angeben. Es wird dies vielmehr von den besonderen Koppelungsverhältnissen im Atom als Funktion der Laufzahl n abhängen. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zwar ein s-Termzustand erster Stufe bekanntlich in starkem Feld keine magnetische Verwandlung (Paschen-Backeffekt) zeigt; ein aus s-Termelektronen aufgebauter Rumpfimpuls wird also seine magnetischen Eigenschaften beibehalten, ganz unabhängig von der Stärke des jeweiligen inneren Feldes, welches ein angelagertes Leuchtelektron erzeugt. Sind dagegen p-, d- usw. Termelektronen am Rumpfimpuls beteiligt, so wird der jetzt auftretende Paschen-Backeffekt des Rumpfs im inneren Feld des Leuchtelektrons von der speziellen Bindungsstärke des letzteren abhängen. Infolge der Rumpfverwandlung können dann außer den g-Werten auch die γ-Werte und daher die *Intervallverhältnisse* der Multipletterme höherer Stufe nicht von allgemeinen Gesetzen beherrscht sein; bei letzteren scheinen gleichfalls nur gewisse Summierungsregeln (ein „Schwerpunktssatz“) allgemein zu gelten[1]), im Gegensatz zu der angenähert erfüllten speziellen Intervallregel bei den Multipletts erster Stufe. Entsprechend kompliziert sind auch die *Intensitäten* zu erwarten im Gegensatz zu den einfachen rationalen Intensitätsverhältnissen bei den Multiplettlinien erster Stufe nach **Burger** und **Dorgelo**.

Im ganzen läßt sich sagen, daß ein einfaches und einheitliches Schema die Struktur und den Zeemaneffekt der Multipletts höherer Stufe beherrscht, dessen modellmäßiger Sinn zwar im Umriß verständlich ist — die betr. Modellvorstellungen haben sogar zur Voraussage der Erscheinungen vor der Erfahrung geführt —. Die Einzelheiten des Schemas lassen aber um so deutlicher die Unzulänglichkeit der bisherigen quantentheoretischen Grundlagen bei gekoppelten Systemen erkennen.

---

[1]) Vgl. **Back-Landé**, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. § 12. Verlag Springer, Berlin 1924.

(Eingegangen 19. Oktober 1924.)

11. *Über die Intensität der Röntgenlinien;*
von ***A. Sommerfeld.***

Die Theorie der Röntgenspektren kämpft augenblicklich mit einem eigentümlichen Zwiespalt.

Auf der einen Seite haben wir die relativistischen Dublettformeln, welche nicht nur in der *L*-, sondern auch in der *M*- und *N*-Serie die Energiedifferenzen gewisser Nachbarniveaus (die sogenannten „regulären") mit außerordentlicher Schärfe darstellen. Daß diese Formeln nicht etwa willkürliche Interpolationsformeln sind, sondern daß sie mit dem Aufbau der Röntgenspektren aufs innigste verknüpft sind, zeigt sich besonders deutlich darin, daß zwischen den Werten der Abschirmungskonstanten, der einzigen in die Formel eingehenden empirischen Parameter, einfache ganzzahlige Relationen bestehen.[1] (Sie verhalten sich wie 2 : 3 für die beiden relativistischen *M*-Niveaus, wie 4 : 6 : 8 für die drei relativistischen *N*-Niveaus.) Man muß aus der Gültigkeit der relativistischen Formeln schließen, daß diejenige Quantenzahl, welche die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts unterscheidet, den Charakter der *azimutalen Quantenzahl k* habe, daß also die Bahntypen, welche zu zwei solchen Niveaus gehören, sich durch ihre *Gestalt*, nicht durch ihre Lage im Atom unterscheiden.

Auf der anderen Seite betonen **Grotrian**[2]) und **Landé**[3]), daß das Auswahlprinzip dieser selben Quantenzahl nicht dasjenige der *k*, sondern das der *inneren Quantenzahl j* ist und daß auch Zahl und Anordnung der Röntgenterme formal wiedergegeben wird, wenn man die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts nach Analogie mit den Dubletts der Alkalien verschiedenen (nämlich um 1 verschiedenen) Werten von *j* bei

---

1) **A. Sommerfeld**, Journ. American Optical Society 7. S. 503. 1923.

2) **W. Grotrian**, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 117 (Anm.) 1922.

3) **A. Landé**, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 392. 1923; 24. S. 88. 1924.

gleichem k zuordnet. **Landé**[1]), sowie **Bowen** und **Millikan**[2]) zeigen überdies, daß die Dublettdifferenzen im sichtbaren und im fernen ultravioletten Gebiet durch geeignet modifizierte Formeln von der gleichen relativistischen Bauart mit den gleichen Feinstrukturkonstanten dargestellt werden wie die Röntgenspektren. Wir sind aber überzeugt, daß die Bahnen der sichtbaren Dubletts sich nicht durch ihre Gestalt, sondern durch ihre *Lage* voneinander unterscheiden im Widerspruch zu der Deutung der sie darstellenden relativistischen Formel.

In der vierten Auflage meines Buches über „Atombau" (S. 317 und S. 656) habe ich zu den im vorstehenden skizzierten Argumenten zwei weitere hinzugefügt, die ebenfalls dafür sprechen, daß die die Relativitätsdubletts unterscheidende Quantenzahl vom Charakter der j, nicht der k sei, bzw. daß die die „Abschirmungsdubletts" unterscheidende Quantenzahl vom Charakter der k, nicht der j sei: 1. das Absterben der Energieniveaus bei abnehmender Atomnummer, 2. die Intensitätsverhältnisse der Röntgenlinien. Den zweiten Punkt möchte ich hier etwas weiter ausführen, da er belangreiche Fingerzeige für die Röntgenspektroskopie zu liefern verspricht.

1. Bekanntlich ist das Intensitätsproblem der Spektrallinien im sichtbaren Gebiet in ein neues Stadium getreten, seitdem im Physikalischen Institut zu Utrecht quantitative Messungsmethoden ausgebildet und durchgreifende arithmetische Gesetzmäßigkeiten an den Intensitäten der Multipletts festgestellt wurden. Wir brauchen hier nur die die Dublettsysteme betreffenden Resultate zu erwähnen.

Zunächst gilt für das „einfache Dublett" ($s\,p$) oder ($p\,s$) das von den D-Linien hier bekannte Verhältnis 2 : 1 (auch für die höheren Glieder der Hauptserie).

Sodann ergab sich für das „zusammengesetzte Dublett" ($p\,d$), zwei Hauptlinien und ein Satellit, das Verhältnis 9:1:5. Indem man den Satelliten 1 das eine Mal zur stärkeren Hauptlinie 9, das andere Mal zur schwächeren 5 hinzufügt, d. h. indem man das eine Mal die *d*-Differenz, das andere Mal die *p*-Differenz als nicht aufgelöst ansieht, erhält man die Verhältnisse der Intensitäts*summen* 10:5 bzw. 9:6, welche sich verhalten wie die „Quantengewichte" der *p*- bzw. *d*-Terme 4:2 bzw. 6:4.

---

[1] A. **Landé**, Zeitschr. f. Phys. **25**. S. 46. 1924.

[2] J. S. **Bowen** u. R. A. **Millikan**, Phys. Rev. **23**. S. 764. 1924. (Vorläufige Mitteilung.)

Dieselben „Summenregeln" (Burger und Dorgelo) angewandt auf die zusammengesetzten Dubletts (*df*) und (*fg*) liefern auf Grund der Quantengewichte des *f*- und *g*-Terms 20:1:14 bzw. 35:1:27.

Zur Orientierung im Röntgengebiet müssen wir zunächst die Bezeichnung der verschiedenen Energieniveaus hersetzen. In der ersten Zeile der nachfolgenden Tabelle steht die urspüngliche, in der zweiten die von Bohr abgeänderte Bezeichnung, in der dritten diejenige Bezeichnung durch Doppelindizes, die ich in der neuen Auflage meines Buches benutze; wir wollen diese Indizes (in meinem Buche anschließend an Bohr k_1, k_2 genannt) hier mit den optischen Quantenzahlen k bzw. j in Parallele setzen, trotzdem wir dadurch in Widerspruch geraten mit dem Sinn der Relativitätsformeln (vgl. die Einleitung). Die dritte Quantenzahl (Hauptquantenzahl n) ist bereits in der Bezeichnung $K, L, M, \ldots$ enthalten und spielt für die Intensitätsfragen keine Rolle (vgl. unten). Schließlich geben wir in der vierten Zeile die Paschensche Bezeichnung der entsprechenden sichtbaren Terme, d. h. solcher Terme, welche zu gleichen Werten von k und j wie die darüberstehenden Röntgenterme (oder Röntgenniveaus) gehören. Diese Zuordnung ist die gleiche wie in den genannten früheren Arbeiten von Grotrian und Landé. Wir erlauben uns dabei nur eine Abweichung von Paschen insofern, als wir die Indizes bei $p, d, f \ldots$ direkt gleich den betreffenden inneren Quantenzahlen[1]) setzen, also die Indizierung nicht nach der Größe der Terme vornehmen. Wir meinen und hoffen, daß diese Abweichung auch im sichtbaren Gebiet allgemein angenommen werden sollte, nachdem bereits Frl. **Gieseler** in ihrer Cr-Arbeit die j-Werte als Indizes benutzt hat und nachdem das Auftreten der sogenannten „verkehrten" Terme eine Indizierung nach der Termgröße illusorisch macht. (In der ursprünglichen **Paschen**schen Bezeichnung hätten wir statt unseres $p_1 p_2 d_2 d_3 f_3 f_4 \ldots$ bzw. zu schreiben $p_2 p_1 d_2 d_1 f_2 f_1 \ldots$)

---

[1]) In meiner Normierung der j, welche gewichtige formale Vorteile bietet (vgl. mein Buch, 4. Aufl., Kap. 8), sind die j des Dublettsystems halbzahlig; die Indizes werden aber aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig geschrieben, nämlich $= j + {}^1/_2$ gesetzt. Die Quantengewichte, welche in meiner Normierung stets gleich $2j + 1$ sind, werden daher im Dublettfalle gleich dem Doppelten der betreffenden Indizes.

K	L_3	L_2	L_1	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2	N_1
K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}	N_{VI}	N_{VII}
K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}
$1s$	$2s$	$2p_1$	$2p_2$	$3s$	$3p_1$	$3p_2$	$3d_2$	$3d_3$	$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4$

2. *K-Serie.* Hier interessiert vor allem das Dublett $K\alpha, \alpha'$ (in der **Siegbahn**schen Bezeichnung $K\alpha_1, \alpha_2$). $K\alpha$ bedeutet den Übergang $L_{22} \rightarrow K$, $K\alpha'$ den Übergang $L_{21} \rightarrow K$; das Dublett $\alpha\alpha'$ entspricht also (vgl. die vorstehende Tabelle) dem Dublett (sp) der Alkalien, z. B. den Linien D_2, D_1. Dem entspricht auch die Intensität der Linien: *Siegbahn und Zacek stellten durch genaue Messungen bei Fe, Cu, Zn das Verhältnis 100:50 fest.* Dasselbe Verhältnis ergaben ältere Messungen an Mo und W. Über das Verhältnis $K\alpha:\beta:\gamma$ (in **Siegbahns** Bezeichnung $K\alpha_1:\beta_1:\beta_2$) können wir auf Grund der optischen Erfahrungen bisher keine begründeten Angaben machen, da es sich hier nicht um Linien desselben Multipletts, sondern um die aufeinander folgenden Glieder einer Serie (bei wachsendem n des Anfangsniveaus) handelt. Dagegen würden wir, wenn es einmal möglich sein wird, die Linien β und β' getrennt zu messen ($K\beta = M_{22} \rightarrow K$, $K\beta' = M_{21} \rightarrow K$), hier dasselbe Intensitätsverhältnis 2:1 erwarten wie bei $K\alpha, \alpha'$.

3. *L-Serie. Zusammengesetzte Dubletts.* Wir betrachten vor allem den Komplex $L\alpha, \alpha', \beta$ (in **Siegbahns** Bezeichnung $L\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$). Die drei Linien desselben entstehen aus den Übergängen $M_{33} \rightarrow L_{22}$, $M_{32} \rightarrow L_{22}$ und $M_{32} \rightarrow L_{21}$. Sie entsprechen daher genau (vgl. die Tabelle) dem zusammengesetzten Dublett (pd) der Alkalien: $L\alpha$ ist die erste Hauptlinie, $L\alpha'$ der Satellit, $L\beta$ die zweite Hauptlinie. Auf diese Analogie habe ich schon 1916 (Ann. d. Phys. 51. S. 146) hingewiesen. Indem wir die Intensitätsmessungen aus dem Sichtbaren in das Röntgengebiet übertragen, erwarten wir die Verhältnisse

$$L\alpha:\alpha':\beta = 9:1:5.$$

Hiermit stimmt innerhalb der Fehlergrenze der älteren Messungen vollkommen überein die Angabe[1]) *von Duane und Patterson (1920), wonach bei Wolfram* $L\alpha:\alpha' = 10:1$ *gefunden wurde.* Wir dürfen also auch der Voraussage $L\alpha:\beta = 9:5$ vertrauen; die experimentelle Prüfung ist im letzteren Falle, wenigstens bei den schwereren Elementen, schwieriger, weil die Linien α und β relativ weit auseinander liegen.

Dasselbe Verhältnis 9:1:5 erwarten wir bei den Linien $L\gamma:\gamma':\delta$ und $L\zeta:\zeta':\vartheta$, welche den Übergängen $N \rightarrow L$ und $O \rightarrow L$ entsprechen, also im optischen Gebiet den zusammengesetzten Dubletts $2p - 4d$ bzw. $2p - 5d$. Eigentliche Messungen der Intensitäten in diesen Gruppen liegen nicht vor. Da übrigens γ' von γ und ζ' von ζ kaum getrennt werden kann, würde die Messung nur das Verhältnis $\gamma + \gamma':\delta$ und $\zeta + \zeta':\vartheta$, also 10:5 liefern können, entsprechend der Summenregel (vgl. oben). Daß wir in diesen letzteren Gruppen dieselben Intensitätsverhältnisse voraussehen, wie bei $L\alpha$, α', β, besagt offenbar, daß die Hauptquantenzahl n für die Intensitätsfrage gleichgültig ist — in Analogie zur Prestonschen Regel der Zeemaneffekte. Übrigens sei bemerkt, daß bei unvollständiger Ausbildung der äußeren Niveaus Abweichungen von den hier angegebenen Intensitätswerten zu erwarten sind, desgleichen bei ungenügender Größe der anregenden Spannung. Daß andererseits durch Elektronengruppen, welche zwischen Anfangs- und Endniveau liegen, die Intensitätsregel gestört würde, wie es Hr. Stoner (vgl. unten) annimmt, ist hier nicht in Betracht gezogen.

4. *L-Serie. Einfache Dubletts.* Wir betrachten hier zunächst die unter sich analogen Dubletts

$$L\varepsilon, \eta; \quad L\iota, \varkappa \quad \text{(nach Siegbahn } l, \eta;\ \beta_6, \gamma_5\text{)},$$

die beide als Endniveau L_{22} und L_{21} und als Anfangsniveau

$$M_{11} \quad \text{bzw.} \quad N_{11}$$

haben. Ihr optisches Gegenstück sind die Linien der II. N.-S. $2p_j - 3s$, $2p_j - 4s$. Als Intensitätsverhältnis erwarten wir demnach 2:1. In der Tat ist nach Coster[2]) in beiden die zweite Linie zwei- bis dreimal schwächer als die erste.

---

[1]) W. Duane u. R. A. Patterson, Proc. Nat. Ac. 6. S. 518. 1920.
[2]) D. Coster, Phil. Mag. 43. S. 1088. 1922.

Schließlich findet sich eine Angabe über das Dublett $L\varphi, \varphi'$ (β_3, β_4 von Siegbahn) bei Duane und Patterson; ihr Intensitätsverhältnis wird gleich 15:9 gefunden. Da es sich hier um die Übergänge $M_{22} \rightarrow L_{11}$ und $M_{21} \rightarrow L_{11}$ handelt, also optisch gesprochen um Linien vom Typus $2s - 3p_2$ und $2s - 3p_1$, so erwarten wir auch hier das Verhältnis 2:1, was kaum einen Widerspruch gegen die Angabe 15:9 bedeuten dürfte. Ähnlich im Falle $x x'$ (γ_3, γ_2 von Siegbahn), wo Duane und Patterson das Verhältnis 18:14 finden. Die übrigen Messungen von Duane und Patterson können wir hier nicht verwerten, da sie nicht zusammengehörige Komponenten eines Linienkomplexes, sondern verschiedene Glieder der Serie betreffen.

5. *M- und N-Serie.* Da Intensitätsmessungen hier nicht vorliegen, begnügen wir uns mit zwei Vorhersagen. Die Liniengruppen $M\alpha, \alpha', \beta$ bzw. $N\alpha, \alpha', \beta$ entsprechen den zusammengesetzten Dubletts (df), (fg) der Alkalien. Ihre Intensitäten sollen nach den obigen Summenregeln gegeben sein durch 20:1:14 bzw. 35:1:27.

6. Die hier behandelten Intensitätsbeziehungen werden, soweit sie die einfachen Dubletts vom Intensitätsverhältnis 2:1 betreffen, bereits in einer Arbeit von E. C. Stoner[1]) besprochen. Während wir uns auf die formale Analogie mit den sichtbaren Spektren stützten, und die Intensitäten aus den Quantengewichten der analogen optischen Terme entnahmen, geht Hr. Stoner modellmäßig von den Elektronenzahlen in den betreffenden Energieniveaus aus, die er den Quantengewichten gleich setzt. Das Intensitätsverhältnis 2:1 folgt dann unter der Annahme, daß die Stärke der Linienemission proportional mit der Elektronenzahl sei.

Es sei aber bemerkt, daß diese interessante Deutung für das Intensitätsproblem im allgemeinen noch nicht ausreicht, sondern durch die von uns benutzten Summenregeln ergänzt werden muß. Zur Erläuterung verweisen wir z. B. auf die Gruppe $L\alpha, \alpha', \beta$. Die Linien $L\alpha$ und $L\alpha'$ haben als Anfangsniveaus M_{33} und M_{32} mit den Quantengewichten (oder nach

---

1) E. C. Stoner, Phil. Mag. 48. S. 719. Oktober 1924.

Hrn. Stoner Elektronenzahlen) 6 und 4 bei gemeinsamen Endniveau L_{22}. Ihre Stärke verhält sich aber sicher nicht wie 6 : 4, sondern[1]) vielmehr wie 9 : 1 (nach Duane und Patterson wie 10 : 1). Selbstverständlich ist diese Bemerkung ohne Einfluß auf die weitergehenden Folgerungen, die Hr. Stoner für die Theorie des periodischen Systems zieht und die uns (z. B. im Falle des Kohlenstoffmodells) sehr beachtenswert erscheinen.

Obwohl mit dem Vorhergehenden nur lose zusammenhängend, sei eine Bemerkung über die Gruppe der seltenen Erden eingeschaltet. Nach Hrn. Stoner kommt sie dadurch zustande, daß nacheinander sechs Elektronen im Niveau N_{43} und acht Elektronen im Niveau N_{44} eingebaut werden. Wir können also nach sechs Schritten eine abgeschlossene Schale erwarten mit in sich ausgeglichenem Magnetismus. Diese Erwartung entspricht qualitativ der Unterteilung der seltenen Erden in Cererden und Yttererden und ihrem magnetischen Verhalten: Ein Anstieg des Paramagnetismus in der kürzeren Gruppe der Cererden mit darauffolgendem Abstieg zu einem Minimum bei 62 *Sm*, dann ein abermaliger steilerer Anstieg in der längeren Gruppe der Yttererden und ein Abfall zu Null bei 71 *Cp*. Allerdings muß bemerkt werden, daß in der Eisengruppe, in der nach Stoner die Niveaus M_{32} und M_{33} mit vier und sechs Elektronen vervollständigt werden, ein einheitlicher Auf- und Abstieg des Paramagnetismus statthat, nicht eine Unterteilung in zwei Untergruppen wie bei den seltenen Erden.

7. Die Schwierigkeiten, von denen wir in der Einleitung ausgingen, werden durch unsere Intensitätsbetrachtungen nicht gehoben, sondern eher verschärft. Die Quantenzahl, welche die beiden Niveaus eines relativistischen Dubletts unterscheidet, tritt hier in volle Analogie zur Quantenzahl j der sichtbaren Dubletts, während sie nach dem Sinn der Relativitätsformel der Quantenzahl k entsprechen müßte.

---

[1] Auf diesen Gegensatz weisen Duane und Patterson schon 1920 hin, a. a. O. S. 527. Stoner läßt das Verhältnis $L\alpha : L\alpha'$ unentschieden, weil von dem Niveau M_{32} außer $L\alpha'$ auch $L\beta$ ausgeht. Wie sich die von M_{32} im ganzen ausgestrahlte Intensität auf diese beiden Emissionen verteilt, wird gerade durch die Summenregeln bestimmt.

Der relativistische Charakter der Dublettformel bleibt dabei praktisch unerschüttert. Er hat sich sogar (vgl. die Einleitung) ausgedehnt von den Röntgen- auf die sichtbaren und ultravioletten Spektren. Die von **Landé** gelegentlich vertretene magnetische Natur der Relativitätsdubletts ist von ihm selbst fallen gelassen worden. Und nicht nur die relativistische, sondern auch die G. **Hertz**sche Formel der Abschirmungsdubletts findet im optischen Gebiet ihre Anwendung.[1] Zunächst aufgestellt für Differenzen der Röntgenniveaus L_{21} und L_{12}, überträgt sie sich auf Termdifferenzen wie $2p - 2s$ der Alkalispektren!

Durch diesen Zwiespalt wird die Wichtigkeit betont, welche quantitative Intensitätsmessungen auch im Röntgengebiete beanspruchen dürfen. Geben sie uns doch direkten Aufschluß über die statistischen Gewichte der Atomzustände (bzw. nach Hrn. **Stoner** über die Elektronenzahlen der Atomschalen). Daß die Messungen unsere Vermutungen der arithmetischen Regelmäßigkeiten exakt oder mindestens angenähert bestätigen werden, scheint kaum zweifelhaft. Wir dürfen hoffen, daß auf diesem Wege schließlich auch größere Klarheit über die modellmäßige Bedeutung der Röntgenspektren und über ihre relativistischen Zusammenhänge verbreitet werden wird.

---

[1] Vgl. die in der Einleitung zitierte Mitteilung von **Bowen** und **Millikan**.

(Eingegangen 21. Oktober 1924.)

12. *Über Feinstrukturen im ersten Li-Funkenspektrum;*

von Hermann Schüler.

Es ist in einer vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften"[1]) berichtet worden von der Möglichkeit, das erste Li-Funkenspektrum so zu erzeugen, daß es spektroskopischen Untersuchungen zugänglich ist. Im Verlauf solcher Untersuchungen haben sich an den drei stärksten Li^+-Linien (5485, 2934, 3714) Feinstrukturen nachweisen lassen, von denen im folgenden berichtet sei.

Die Bedingungen für eine geeignete spektroskopische Apparatur, große Lichtstärke bei hinreichender Dispersion und stigmatische Abbildung wurden weitgehend erfüllt von einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter (Radius $r = 3030$ mm) in der Runge-Paschenschen Aufstellung. Die Anordnung ist beschrieben von H. Lorenser, Tübinger Dissertation 1913.

Die beigegebene Abbildung (Fig. 1) zeigt die Li^+-Linie 5485 in II. Ordnung (Dispersion 4,9 Å.-E. pro Millimeter). Infolge der stigmatischen Abbildung entspricht das Bild genau den Verhältnissen der Lichtquelle, die scharf zwischen Bogen- und Funkenlinien zu unterscheiden gestattet. Das Funkengebilde 5485 II sieht deshalb ganz anders aus als die Li-Bogenlinie 2741 IV mit ihren Geistern. Da die großen Intensitätsunterschiede innerhalb 5485 eine gute Wiedergabe sämtlicher Linien gleichzeitig nicht gestatten, so ist die Liniengruppe in Fig. 2 schematisch dargestellt. Die Wellenlängen sind als Abszisse aufgetragen, die Ordinate stellt die Intensitäten dar; diese sind geschätzt und haben keinen Anspruch auf große Genauigkeit. In Tab. 1 sind alle Meßresultate der Gruppe 5485 zusammengestellt. Als Normale diente Li-Bogen 2741,29 (I.-A.) mit ihren Geistern.[2])

---

[1]) Naturwissenschaften Heft 28. XII. 1924.

[2]) Vorläufige Vergleiche mit Normalen des Neonspektrums machen es wahrscheinlich, daß der Wert 2741,29 (I.-A.) noch um 0,1 bis 0,2 Å.-E.

Tabelle 1.

Li^+ 5485 II. Normale Li-Bogen 2741,29 (I.-A.) IV. Dispersion in der II. Ordnung 4,9 Å.-E. pro Millimeter, mittlerer Meßfehler 0,02 Å.-E. Das Auflösungsvermögen des Gitters beträgt in I. Ordnung 50192, das ergibt für 5485 II. eine theoretische Auflösung von etwa 0,05 Å.-E., die bei guter Justierung mühelos erreicht wird.

Liniennummer	Intensität	Wellenlänge in Luft (I. A.)	$\nu_{vac.}$	Bemerkungen
1	0,5	5483,55	18231,31	Gemessen im stärksten elektrischen Felde. Vorgelagerte violette Komponente.
2	2 *u*	83,68	230,88	
3	5	83,88	230,21	
4	7	84,62	227,75	Messung schwierig, da Nr. 5 stört.
5	15	84,72	227,42	
6	6	84,82	227,09	
7	1	85,03	226,39	
8	9	85,19	225,86	
9	5	85,37	225,26	
10	2	85,49	224,86	Messung schwierig.
11	0,5	85,67	224,26	

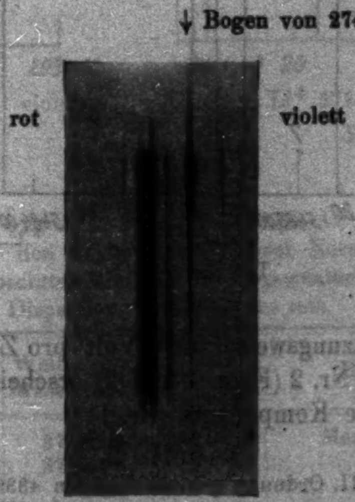
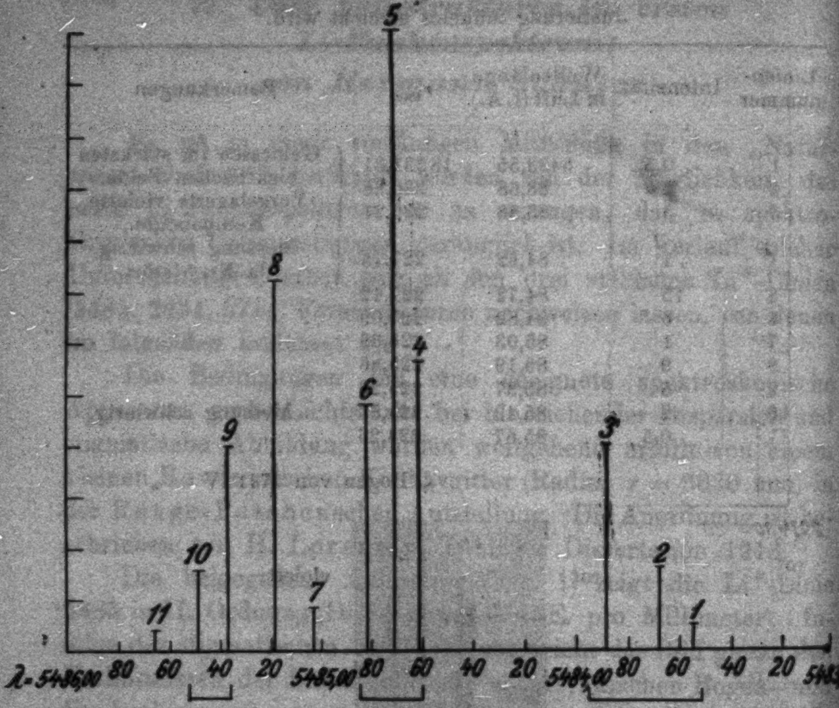


Fig. 1.

---

korrigiert werden muß, so daß auch die absoluten Werte von 5485 noch entsprechend zu ändern sein werden. Die dadurch bedingte Änderung der relativen Werte kommt bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht in Betracht.

Die Funkenlinien leuchten hauptsächlich in Räumen, deren elektrische Feldstärke praktisch gleich Null ist. Nur in den unteren 5 mm der Abbildung (Fig. 1) ist 5485 dargestellt, wie sie in einem Dunkelraum leuchtet, dessen maximale elektrische Feldstärke schätzungsweise 5000 Volt pro Zentimeter beträgt. Neben der Linie Nr. 2 (Figg. 1 und 2) erscheint im Felde nach Violett eine neue Komponente (Nr. 1).



Li^+ 5485 II

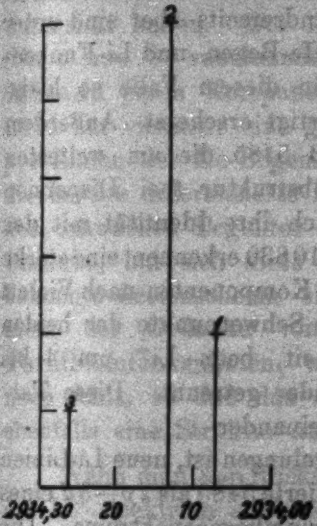
Fig. 2.

Tabelle 2.

Li^+ 2934 III. Ordnung gemessen gegen 4339,24 Hg (I.-A.)
und 4358,34 Hg (I.-A.)
Dispersion 3,48 Å.-E. pro Millimeter.

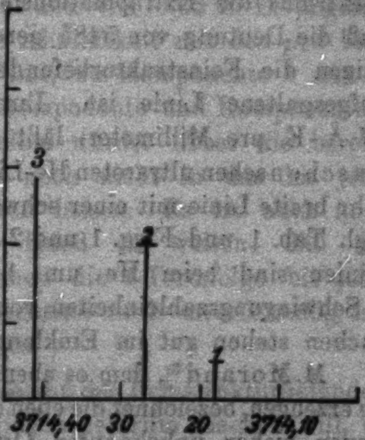
Liniennummer	Intensität	Wellenlänge in Luft (I.-Å.)	$\nu_{vac.}$	Bemerkungen
1	1 *u*	2934,07	34072,36	
2	3	2934,13	34071,66	
3	0,5	2934,26	34070,16	

Die nächste Linie mit Feinstrukturen, 2934, ist entsprechend 5485 in Fig. 3 schematisch dargestellt. Tab. 2 enthält die Meßresultate. Das Aussehen der Komponente 1 läßt bei noch größerer Dispersion eine weitere Unterteilung vermuten.



rot Li$^+$ 2934 III violett

Fig. 3.



rot Li$^+$ 3714 III violett

Fig. 4.

Tabelle 3.

3714. III. gemessen gegen Li-Bogen 2741,27 (I.-A.) und 3721,00 (I.-A.). Mögliche Fehler in den Wellenlängen dieser Normalen können eine Korrektion an den absoluten Werten der Komponenten von 3714 erfordern. Dispersion 3,28 Å.-E. pro mm.

Liniennummer	Intensität	Wellenlänge in Luft (I.-A.)	$\nu_{\text{vac.}}$	Bemerkungen
1	0	3714,18	26916,23	Messung schwierig
2	1	3714,27	915,58	
3	1,5	14,41	914,57	

Was die Einordnung der drei genannten Funkenlinien in das Serienschema des Li$^+$-Spektrums anbetrifft, so läßt sich von 3714 und 2934 noch nicht angeben, wozu sie gehören. Daß sie in das sogenannte Dublettsystem gehören, ist nach den zurzeit vorliegenden Befunden sehr unwahrscheinlich. Es ist zwar in der obengenannten Mitteilung (a. a. O.) 2934 als

$2s—2p$ gedeutet worden, aber diese Deutung läßt sich nicht aufrecht erhalten, vielmehr weist die neuerdings gefundene s Termfolge darauf hin, daß 5485 als $2s—2p$ anzusprechen ist. Da die Termwerte $2s$ und $2p$ zurzeit nur durch Extrapolation[1]) aus den p und s Termfolgen bestimmt werden können, so ist die Deutung nicht absolut sicher. Andrerseits aber sind unter Berücksichtigung der Analogien des He-Bogen- und Li-Funkenspektrums die Extrapolationsfehler in diesem Falle so klein, daß die Deutung von 5485 gerechtfertigt erscheint. Außerdem zeigen die Feinstrukturbefunde, daß 5485 die am weitesten aufgespaltene Linie ist. Ihre Grobstruktur (bei Dispersion 17 Å.-E. pro Millimeter) läßt deutlich ihre Identität mit der Paschenschen ultraroten He-Linie[2]) 10830 erkennen, eine starke sehr breite Linie mit einer schwachen Komponenten nach Violett (vgl. Tab. 1 und Figg. 1 und 2). Die Schwerpunkte der beiden Linien sind beim He um 1 Einheit, beim Li^+ um 4 bis 5 Schwingungszahleinheiten voneinander getrennt. Diese Tatsachen stehen gut im Einklang miteinander.

M. Morand[3]), dem es ebenfalls gelungen ist, neue Li-Linien zu erzeugen, bezeichnet die eben diskutierte 5485 als $2p—3d$ eines neuen bisher unbekannten Ortholithiumbogenspektrums. Die vorliegenden Befunde widersprechen insofern dieser Anschauung, als das nächste Glied seiner Serie, $2p—4d$, 4244 nicht in den geringsten Andeutungen vorhanden ist, während Morand 5485 mit Intensität 3 und 4244 mit Intensität 2 angibt. Ähnliches gilt auch von den Linien 3714 und 4814. Nach Morand soll sein: 3714 (Intensität 4) Ortholithiumbogenspektrum $1s—2p$ und 4814 (Intensität 2) $2p—3s$. In der Lichtquelle des Verfassers tritt nun 3714 in einer solchen Intensität auf, daß sie bei einer Dispersion von 3,28 Å.-E. pro mm beobachtet werden konnte, während von 4814 auch bei der geringen Dispersion von 17 mm pro Å.-E. nie eine Andeutung bemerkt worden ist, eine Tatsache, die mit den Intensitätsangaben von M. Morand nicht im Einklang steht. Ferner können seine Angaben über die Struktur von 2934 nicht bestätigt werden. Nach ihm erscheint 2934,1 als ein Dublett mit Komponenten von ungefähr gleicher Intensität und von der Wellenlänge 2933,85 und 2934,5. In unserem Falle (vgl. Fig. 2, Tab. 2) ist die Existenz dreier Komponenten sichergestellt, die durchaus nicht die gleiche Intensität haben. Der Abstand der äußersten Komponenten (Nr. 1 und 3) voneinander beträgt nur 0,19 Å.-E., während Morand einen Komponentenabstand von 0,65 Å.-E. angibt.[1]) 2934 hat vielmehr eine gewisse Ähnlichkeit mit den p, d bzw. p, s Linien des He-Bogenspektrums, wo Komponente 1 und 2, die bereits differenzierte Hauptkomponente und Komponente 3 den schwachen Begleiter darstellen würde. Aber wie bereits bemerkt, hat sich diese Linie noch nicht in das bis jetzt bekannte Serienschema einordnen lassen. Es ist auch noch nicht der Gedanke von der Hand zu weisen, daß die Parlithiumfunkenlinien, von denen die s-Termfolge bis jetzt noch fehlt, so daß das Serienschema noch unvollständig ist, ebenfalls eine Struktur aufweisen.

---

[1]) Um die Termwerte $2s$ u. $2p$ an das übrige Termschema anschließen zu können, sind Untersuchungen mit einem Vakuumspektrographen erforderlich.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. 27. S. 537. 1908.

[3]) M. Morand, Soc. Française de Phys. Bull. Nr. 204. 1924.

Wenn man nun Rückschlüsse von den Feinstrukturbefunden am Li^+-Spektrum auf das He-Bogenspektrum machen will, so ist wohl die Annahme, daß sich im He-Bogenspektrum in spektroskopisch verkleinertem Maßstabe alle diese Feinstrukturen wiederfinden werden, nicht ungerechtfertigt.

Unsere augenblicklichen Vorstellungen von dem Atommodell, ein positiver Kern und zwei Elektronen, geben uns keine Auskunft über die unerwartet mannigfaltigen Feinstrukturen, und es drängt sich bei Deutungsversuchen unwillkürlich die Frage auf, ob diese Erscheinungen nicht unmittelbare Wirkungen einer Kernstruktur sind.

Die Versuche am Li^+-Spektrum werden fortgeführt.

Zum Schlusse sei Hrn. Prof. Paschen, in dessen Institut in Tübingen diese in spektroskopischer Beziehung recht anspruchsvollen Versuche durchgeführt werden durften, ganz besonders gedankt. Nur durch sein Entgegenkommen und seine

---

1) Ein weiterer Vergleich zwischen den Befunden von M. Morand und der Arbeit des Verfassers soll an anderer Stelle gegeben werden.

tatkräftige Unterstützung ist es möglich gewesen, die experimentelle Kenntnis vom Li$^+$-Spektrum so weit zu fördern. Dank gebührt auch Hrn. Prof. **Freundlich** in Potsdam für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und Hrn. Dr. **Saffert** in Tübingen für die wertvolle Hilfe, die er bei der Ausführung der Experimente geleistet hat.

Potsdam, 25. Oktober 1924.

(Eingegangen 29. Oktober 1924.)

13. *Bemerkungen zum spektroskopischen Verschiebungssatz. I;*
von E. Fues.

---

§ 1. Einleitung.

Seit Paschens Entwirrung der Spektren des einfach und doppelt ionisierten Aluminiums[1]), mit der gleichzeitig einherging Fowlers Arbeit über Si IV[2]), und seitdem vor kurzem Bowen und Millikan[3]) die Terme der Spektren Be II, B III C IV angegeben haben, besitzen wir 2 Reihen von je vier vollständig geordneten Spektren, die auf Grund des von Kossel und Sommerfeld angegebenen spektroskopischen Verschiebungssatzes miteinander verwandt sind. Nach dem Bohrschen Aufbauprinzip sind nämlich das neutrale Li-Atom und die Ionen Be^{+}, B^{++}, C^{+++} ähnlich konstruierte Gebilde, ebenso die Systeme Na, Mg^{+}, Al^{++}, Si^{+++}, und daraus folgert jener Satz, daß ihre Spektren bis auf eine gesetzmäßige Abwandlung der Serienkonstanten übereinstimmen müssen.[4]) So sicher wir aber auch auf Grund der zwei angeführten und vieler anderer Beispiele von seiner Richtigkeit überzeugt sind, so unvollständig waren seither alle Bemühungen, den zahlenmäßigen Zusammenhang wenigstens mit solcher Genauigkeit zu formulieren, daß damit bestimmte Voraussagen über die Termgrößen verwandter Spektren gemacht werden könnten. Es bedarf aber kaum eines Hinweises darauf, wie wichtig solche Verbindungsformeln für die praktische Spektroskopie wie für die Theorie des Atombaus sind. Die zwei obengenannten Reihen verwandter Spektren regen nun zu einer Betrachtung an, die vielleicht geeignet ist, einen Schritt weiter zu führen und die weiter unten mitgeteilt werden soll, nachdem zuvor an bekannte Zusammenhänge erinnert sei.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142 u. 537. 1923.

[2]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. 103. S. 413. 1923.

[3]) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Nature 114. S. 380. 1924; vgl. auch Phys. Rev. 24. S. 209. 1924.

[4]) Wir sprechen im folgenden kurz von „*Verschiebung*“ im Sinne dieses Satzes, wenn wir den Übergang der Betrachtung von einem Atomsystem zum entsprechenden, bzw. von einem Spektrum zu seinem verwandten meinen.

1. Die Atomsysteme Li, Be^+, B^{++}, C^{+++} z. B. unterscheiden sich in erster Linie durch die mit jedem Reihenglied um eine Einheit wachsende Anziehungskraft der Kerne, die zur Folge hat, daß das Leuchtelektron weitab vom Rumpf sich nahezu in einem Coulombfeld der Punktladung $p = 1, 2, 3, 4\ldots$ bewegt. p hat dabei denselben Zahlenwert wie die „Ordnungszahl" des Spektrums in der von **Bohr** eingeführten Bezeichnung Li I, Be II, B III, C IV usf., und ist $= Z - r$, wenn Z die Kernladungszahl, r die Zahl der Rumpfelektronen bedeutet. Nach der **Bohrschen** Theorie wasserstoffähnlicher Spektren folgt daraus, daß einer n_k Bahn, wenn sie nur ganz oder sehr überwiegend in jenem Außenbereich verläuft, als Energiemaß nahezu der Term $\frac{p^2 Ry}{n^2}$ zukommt. Und da alle Bahnserien (Bahnen desselben Azimutalquantums k) in solchen sich sehr weit nach außen erstreckenden Bahnen endigen, so folgt weiter, daß alle Termserien (bis auf eine Korrektur, die aber für hohe Serienglieder unwesentlich werden muß) in der angegebenen Form zu schreiben sind. Es folgt also die erste Aussage des Verschiebungsgesetzes, die sich seither ausnahmslos bestätigt hat:

a) *Die Termserien eines Spektrums der Ordnung* p *sind mit dem Zähler* $p^2 Ry$ *zu schreiben.*

b) *Entsprechende Terme verwandter Spektren verhalten sich um so genauer wie die Quadrate der Ordnungszahlen der Spektren, je vorwiegender die betreffende Bahn weit außerhalb des Rumpfes verläuft.*

Hieran schließt sich eine Regel, der erfahrungsgemäß die Spektren in groben Umrissen folgen, und die **Sommerfeld** und **Kossel** schon gleich zur Bestätigung ihres Satzes herangezogen haben:

c) Entsprechende Multiplettabstände wachsen ungefähr mit dem Quadrat der Ordnungszahl an.

Doch können wir sie nicht als theoretisch hinreichend begründet ansehen, solange nicht eine Erklärung der für die Aufspaltung selbst maßgebenden Termkonstanten gegeben ist.

Neuerdings haben zuerst **Landé**[1]), dann — an völlig neuen, sehr umfangreichen Beobachtungszahlen — **Millikan** und **Bowen**[2]) Zusammenhänge aufgewiesen, die den Aufspaltungsgesetzmäßigkeiten der Röntgenterme nachgebildet sind. Sie haben gezeigt, *daß die Terme eines optischen Spektrums in überraschender Ähnlichkeit reguläre und irreguläre Dubletts bilden*, wie wir dies von den Röntgenspektren her kennen, *daß insbesondere auch deren Abhängigkeit von geeignet gewählten effektiven Kernladungen auf sie anzuwenden ist.* Damit ist zwar ein in manchen Fällen sehr sicherer neuer Leitfaden zum Vergleich verwandter Spektren gewonnen, vom theoretischen Standpunkt aus aber eher unsere Unkenntnis ins rechte Licht gesetzt, als ein Verständnis der Aufspaltungsverschiebung gegeben. Es soll daher an dieser Stelle der Hinweis auf die genannten Arbeiten genügen und im weiteren von der Komplexstruktur abgesehen werden.

2. Das Feld ist in Rumpfnähe nicht mehr wasserstoffähnlich, und es muß deshalb am Term aller Bahnen, die in dieses Gebiet hineinreichen, eine Korrektur angebracht werden. Um den Seriencharakter der Termfolgen hervortreten zu lassen, nimmt man nach **Rydberg** und **Ritz** diese Änderung meist im Termnenner vor, indem man die „wahre" Quantenzahl n um einen Quantendefekt q zu einer scheinbaren Quantenzahl n^* vermindert und die Bahnenergie schreibt

$$\frac{p^2 Ry}{(n-q)^2} = \frac{p^2 Ry}{n^{*2}} .$$

Sommerfeld[3]) hat gezeigt, daß die **Rydberg-Ritz**sche Termform eine naturgemäße Verallgemeinerung der Bahnenergie in einem wasserstoffunähnlichen Feld darstellt und, er gab den Zusammenhang zwischen Quantendefekt q einerseits, den Atomfeldkonstanten und Quantenzahlen andrerseits. Für unsern Gegenstand ist dabei das Resultat von Interesse, daß bei gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Quantendefekte zweier mit Hilfe des Verschiebungssatzes aufeinander bezogener Terme proportional p sein sollten. Eine erste Zusammenstellung der Beobachtungszahlen schien diese Folgerung auch

---

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 46. 1924.
2) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, a. a. O.
3) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

zu bestätigen, doch müssen wir heute einen solchen Zusammenhang entschieden ablehnen.1) Die Vereinfachungen jener Rechnung treffen nicht zu, für Tauchbahnen, die im Innern des Atomrumpfes bis in Gebiete wesentlich größerer Kernanziehung vordringen, haben das frühere Arbeiten des Verfassers gezeigt2), und die Reihe der beobachteten Quantendefekte ist nach Einführung der wahren Quantenzahlen auch weit entfernt, jene Regel einzuhalten. Selbst für Außenbahnen beweist die von Born, Heisenberg und Hund durchgeführte Berechnung des Quantendefektes aus der Deformierbarkeit des Rumpfes3), daß bei gleichbleibendem Atomfeld eher eine Proportionalität q mit p^3 zu erwarten wäre. Zusammenfassend ist zu sagen: die beobachteten Quantendefekte zeigen bei „Verschiebung" einen Gang, für den wir noch keine geeignete Formulierung besitzen. Theoretisch verständlich ist er uns nur qualitativ, nicht quantitativ. Was die *Richtung* des Ganges anbetrifft, so bestätigt sich, wie es scheint, ausnahmslos eine Regel, die der Verfasser4) angegeben hat:

d) Für Tauchbahnen nimmt q mit wachsendem p ab, für reine Außenbahnen nimmt q mit wachsendem p zu.

Paschen hat5) hierfür etwa folgende einfache Begründung gegeben: der Quantendefekt ist ein direktes Maß für die Ungleichförmigkeit der effektiven Kernanziehung in verschiedenen Bereichen der Bahn. Bleibt die Bahn also bei der Verschiebung im selben Gebiet des Atomfelds — wie es für die Tauchbahnen der Fall ist —, so verringert sich beim Übergang zu höherer Kernladung die Ungleichförmigkeit des Feldes und damit auch die Größe q. Besonders einleuchtend wird dieser Prozeß beim Übergang zu unendlich großer Kernladung, wo diese in allen Teilen des Feldes allein maßgebend wird und alle Bahnen wasserstoffähnliche Gestalt annehmen, weshalb alsdann q verschwinden

---

1) Damit fallen auch Termschätzungen, die auf diesem Prinzip beruhen, wie diejenigen der Funkenspektren von Zink und Cadmium in E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

2) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 364. 1922.

3) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 405. 1924. M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 23. S. 388. 1924.

4) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 364. 1922.

5) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.

muß. Anders dagegen für solche Bahnen, die bei kleiner überschüssiger Kernladung noch weit außen verlaufen und, wenn diese anwächst, durch Verkleinerung ihrer Dimensionen erst in den kritischen Ungleichförmigkeitsbereich hereingezogen werden. Für solche Bahnen nimmt die Ungleichförmigkeit des durchlaufenen Feldes *zu*, was sich in einer Zunahme des Quantendefekts ausprägt. Gerät die Bahn mit wachsender Ordnungszahl bis dicht an den Rumpf, so kann sie möglicherweise ganz ins Innere hineingezogen werden und bei den entsprechenden Systemen höherer Ordnungszahl als Tauchbahn auftreten, der Quantendefekt ihres Terms ist bei dieser Verschiebung bis zu ganz anderer Größenordnung gewachsen und kann nunmehr erst mit noch weiter wachsender Ordnungszahl wieder gegen Null hin abnehmen. Es ist bekannt, in welcher Weise Bohr dieses Einrücken von ursprünglich außerhalb des Rumpfs verlaufenden Bahnen in die Reihe der Tauchbahnen bei seiner Deutung des periodischen Systems verwendet hat, doch ist es vielleicht nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, daß wir bereits in der zweiten Periode des Systems eine Andeutung dieses Prozesses finden.

In der von **Millikan** und **Bowen**[1]) gegebenen Zusammenstellung der mit p^2 gekürzten Terme der Li-Reihe, die hier nochmals abgedruckt sei,

Tafel 1.

	$2\mathfrak{S}$	$2\mathfrak{P}_1$	$2\mathfrak{D}$	$4\mathfrak{F}$
Li I/1	43486,3	28582,5	12208,1	6856,1
Be II/4	36719,5	28735,9	12206,5	6859,6*
B III/9	33993,1	28616,1	12207,8	6860,2
C IV/16	32502,1	28465,3	12208,3*	
Ry/n^2	27433,0	27433,0	12192,3	6858,8

finden wir die Reihe der Tauchbahnterme $2\mathfrak{S}$ mit zunehmender Ordnungszahl immer wasserstoffähnlicher werdend (d. h. q nimmt ab). Bei den $2\mathfrak{P}$-Termen dagegen ist anfangs eine Vergrößerung der Abweichung vom Wasserstoffwert festzustellen, schon bei Be II aber biegt die Reihe um und nimmt wieder ab. Zweifellos bedeutet der anfängliche Anstieg ein Hereinziehen der $2\mathfrak{P}$-Bahn zwar nicht in den Rumpf selbst (eine Durchdringung von Rumpf und 2 𝔓-Bahn wäre nur bei halbzahligem k möglich), aber in größere relative Rumpfnähe. Ein dauerndes Anwachsen der Wasserstoffunähnlichkeit (= von q) zeigt sich dagegen in der Reihe der 𝔇- und 𝔉-Terme. Bei den mit * bezeichneten Be- und C-Termen scheinen Millikan und Bowen aus Mangel an vielgliedrigen Termserien die Regel direkt zur Festlegung der absoluten Termwerte benutzt zu haben. Das bedeutet eine erste quantitative Auswertung des Verschiebungssatzes, deren Berechtigung in die Augen springt. Der Zweck der folgenden Zeilen ist es, solchen Extrapolationen in weiterem Umfang theoretische Sicherheit zu verschaffen. Wir beschränken uns dabei auf die Betrachtung von *Tauchbahntermen* (mit abnehmendem Quantendefekt), deren Abschätzung ja immer die größte Schwierigkeit bereitet und doch gerade zur Deutung der stärksten Linien, sowie für die Kenntnis der Ionisierungsspannung besonders wichtig ist.

---

[1]) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Nature 114. S. 380. 1924.

§ 2. Schreibt man den Term einer Tauchbahn anstatt in der Rydbergschen Form, unter Benutzung einer Abschirmungszahl, wie sie bei den Röntgentermen üblich ist:

$$\frac{p^2 Ry}{(n-q)^2} = \frac{Z^2_{\text{eff.}} Ry}{n^2} = \frac{(Z-s)^2}{n^2} \cdot Ry,$$

so ergibt z. B. die in Taf. 1 abgedruckte Reihe verwandter Terme folgende Werte von s:

Tafel 2.

s bei	Li I	Be II	B III	C IV
2 𝔖	1,7410	1,6861	1,6605	1,6461
2 𝔓	1,9793	1,9331	1,9360	1,9254

Ähnlich erhält man aus den Tafeln bei Fowler für die Na-Reihe die s-Werte:

Tafel 3.

s bei	Na I	Mg II	Al III	Si IV
3 𝔖	9,1558	8,8454	8,6610	8,5838
4 𝔖	9,4862	9,2601	9,1185	9,0185
5 𝔖	9,6288	9,4520	9,3389	9,2576
3 $\mathfrak{P}_1$	9,5828	9,3511	9,2024	9,1018
4 $\mathfrak{P}_1$	9,7232	9,5659	9,4620	9,3904
5 $\mathfrak{P}_1$	9,7916	9,6709	9,5901	9,5839

In der Fig. 1 sind die s-Werte als Funktion der Ordnungszahl p des Spektrums aufgetragen und es ist deutlich zu sehen, wie jede einzelne Reihe einem Grenzwert von s zustrebt, der in der Figur eingetragen ist. Die Lage der Asymptoten ist gewonnen, indem für eine Funktion

$$s = s_\infty + \frac{a}{z - b}$$

die drei verfügbaren Konstanten s_∞, a und b so gewählt wurden, daß die Punkte $p = 1, 2, 4$ genau und damit in allen Fällen auch $p = 3$ sehr annähernd getroffen wurden.

Man findet für die Reihen:

$$Li\,2\mathfrak{S}:\ s = 1{,}5917 + \frac{0{,}25665}{z - 1{,}2808}\ (+0,\ 0,\ -2,\ 0\ \text{der letzt. Stelle}),$$

$$Li\,2\mathfrak{P}_1:\ s = 1{,}8650 + \frac{0{,}3847}{z + 0{,}3644}\ (+0,\ 0,\ -7,\ 0),$$

$$Na\,3\mathfrak{S}:\ s = 7{,}9070 + \frac{3{,}7755}{z - 7{,}9767}\ (+0,0,\ +24,\ 0),$$

$$Na\,4\mathfrak{S}:\ s = 8{,}4820 + \frac{3{,}4562}{z - 7{,}5585}\ (+0,\ 0,\ 14,\ 0),$$

$$Na\,5\mathfrak{S}:\ s = 8{,}8041 + \frac{3{,}0223}{z - 7{,}3858}\ (+0,\ 0,\ 13,\ 0),$$

$$Na\,3\mathfrak{P}_1:\ s = 8{,}5417 + \frac{3{,}6869}{z - 7{,}5067}\ (+0,0,\ -14,\ 0),$$

$$Na\,4\mathfrak{P}_1:\ s = 8{,}9705 + \frac{2{,}8492}{z - 7{,}2148}\ (0,\ 0,\ -10,\ 0),$$

$$Na\,5\mathfrak{P}_1:\ s = 9{,}1957 + \frac{2{,}3458}{z - 7{,}0632}\ (0,\ 0,\ -7,\ 0).$$

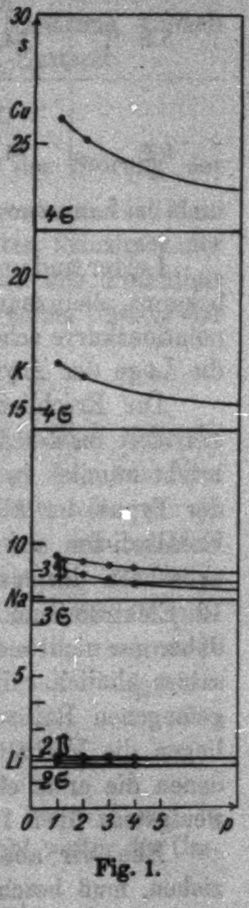


Fig. 1.

Freilich hätte man bei anderer Funktionswahl die Lage der Asymptoten noch ein wenig verschieben können. Allein es werden unten theoretische Gründe angegeben, die unser Vertrauen in die gewonnenen Extrapolationskurven sehr bestärken.

Die Figur enthält weiter die Anfänge andrer Verschiebungsreihen, ausgehend von den Termen der übrigen Alkalien, sowie der Elemente Cu, Ag, für welche sich s berechnet zu:

Tafel 4.[1])

s bei	K I	Ca II
4 $\mathfrak{S}$	16,741	16,216
	Rb I	Sr II
5 $\mathfrak{S}$	34,236	33,500
	Cs I	Ba II
6 $\mathfrak{S}$	51,790	50,860

s bei	Cu I	Zn II
4 $\mathfrak{S}$	25,9860	25,4038
5 $\mathfrak{S}$	26,9102	26,4188
6 $\mathfrak{S}$	27,2375	26,8423
4 $\mathfrak{P}_1$	26,8561	26,2678
5 $\mathfrak{P}_1$	27,2841	26,8600
6 $\mathfrak{P}_1$		27,1402
	Ag I	Cd II
5 $\mathfrak{S}$	43,2693	42,4261
6 $\mathfrak{S}$	44,5339	43,8151
7 $\mathfrak{S}$	44,9723	
5 $\mathfrak{P}_1$	44,3588	43,4780
6 $\mathfrak{P}_1$	44,9672	44,3329
7 $\mathfrak{P}_1$		44,7342

Leider sind uns aus diesen Reihen immer nur je zwei Spektren bekannt, allein man kann trotz der geringen Punktezahl die Extrapolationskurve schon mit ziemlicher Sicherheit ziehen, weil sich die Lage der Asymptoten theoretisch abschätzen läßt.

Die Erschließung weiterer Funkenspektren ist aber nur aus der *rechten* Hälfte von Tafel 4 möglich. Nach Bohr bricht nämlich in der vierten und in allen folgenden Perioden der Typus der alkaliähnlichen Gebilde schon beim folgenden Erdalkali-Ion ab. Sc^{++} z. B. besitzt nicht mehr eine 4_1-Bahn außerhalb der zwei Achterschalen, sondern verwendet sein 19. Elektron zum vollständigen Ausbau der *M*-Schale. Es ist daher gar nicht mehr dem Na-Atom im Sinn des Verschiebungssatzes ähnlich. Ebenso hören auch die mit Rb und Cs angefangenen Reihen schon mit dem 2. Glied auf. — Anders liegen die Verhältnisse bei der Kupfer- und Silberreihe, von denen die erste eine ungestörte Fortsetzung besitzt, die zweite wenigstens über 11 Glieder sich erstreckt.

Ehe wir aber versuchen, solche Schlüsse aus Fig. 1 zu ziehen, muß beschrieben werden, wie man die Lage der eingezeichneten Asymptoten theoretisch gewinnen kann.

§ 3. Wir denken uns also ein Atomgebilde vom Typus der zu betrachtenden Reihe, jedoch von vornherein mit unendlich großer Kernladung. Das hat den Vorzug, daß wir in erster Näherung alle Bahnen als nur unter dem Einfluß der Kernanziehung durchlaufen uns vorstellen können, daß wir ihnen insbesondere streng wasserstoffähnliche Gestalt und Abmessung zuschreiben werden. Weiterhin ist die Energie W des Systems (abgesehen von dem konstanten Anteil, der auf die Rumpfkonfiguration entfällt) in erster Näherung einfach die eines wasserstoffähnlichen Systems im n_k-Zustand:

---

[1] Die Termwerte von Zn II und Cd II sind der in dieser Festschrift (S. 145) erscheinenden Dissertation von G. v. Salis entnommen, die im Tübinger Institut unter Leitung von Prof. Paschen und Dr. Schüler angefertigt wurde und auf die mich Hr. Prof. Landé freundlich aufmerksam machte.

$$\frac{W}{-Ryhc} = \frac{Z^2}{n^2} + \frac{\Psi}{-Ryhc}.$$

Das Zusatzglied $\frac{\Psi}{Ryhc}$ rührt her von der Störung der reinen Kernanziehung durch die Rumpfelektronen und ist klein im Vergleich zum Hauptglied. Nach bekannten Prinzipien der Störungstheorie ist Ψ einfach der Mittelwert des Potentials der störenden Kräfte, genommen über einen vollen Umlauf der ungestörten Bewegung, also:

$$\Psi = e^2 \sum\left(\frac{1}{\varrho_i}\right),$$

wobei ϱ_i den Abstand des Leuchtelektrons zum $i$ten Elektron des Rumpfs bedeutet. Die Gesamtwirkung der von den einzelnen Rumpfelektronen herrührenden Kräfte, die wir ja doch nicht streng berechnen können, werden wir nachher durch ein summarisches Rumpfpotential ersetzen, die obige Formel diene uns zum Beweis dafür, daß die Größe Ψ proportional mit z anwächst, denn nach der Theorie wasserstoffähnlicher Atome nehmen alle Dimensionen, auch die ϱ_i, mit $1/z$ ab. Schreibt man also:

$$\frac{W}{-Ryhc} = \frac{Z^2}{n^2}\left(1 - \frac{n^2\Psi}{Z^2\cdot Ryhc}\right),$$

so ist der 2. Posten in der Klammer klein gegen 1 und in Wirklichkeit nur proportional $1/z$. Das erlaubt weiter die Umwandlung:

$$\frac{W}{-Ryhc} = \frac{Z^2}{n^2}\left(1 - \frac{n^2\Psi}{2Z\cdot Ryhc}\cdot\frac{1}{Z}\right)^2$$

$$= \frac{\left(Z - \frac{n^2\Psi}{2Z\cdot Ryhc}\right)^2}{n^2} = \frac{(Z-s)^2}{n^2}.$$

Wir haben auf diese Weise eine von z unabhängige Abschirmungszahl

$$s_\infty = \frac{n^2}{2Ryhc}\cdot\frac{\Psi}{Z}$$

gewonnen.

Ψ, das mittlere Potential des Rumpfs auf das Leuchtelektron, wenn dieses einen vollen Umlauf auf seiner n_k-Keplerellipse ausführt, berechnet sich wie folgt:

Sei q_i die Elektronenzahl der $i$ten Untergruppe des Rumpfs und R_i ihr mittlerer Kernabstand, so wird man die Gesamtwirkung dieser Gruppe auf das Leuchtelektron in einer geeignet gewählten Potentialfunktion V_i zusammenfassen, die eine Funktion von R und R_i ist. Mit der Abkürzung

$$P_{(R)} = -\frac{Z^2}{2n^2}R + ZR - \frac{k^2}{2}$$

wird

$$\frac{n^2\Psi}{2Ryhc} = n^2 \sum q_i \frac{\int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R\cdot V_{i\,(R)}}{\sqrt{P}}\,dR}{\int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R}{\sqrt{P}}\,dR}$$

$$= \frac{1}{\pi\cdot n\sqrt{2}} \sum q_i \int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{R\cdot V_{i\,(R)}}{\sqrt{P}}\,dR.\,^{1)}$$

Das angegebene Rechenschema ist vorläufig beschränkt auf Atomgebilde, die den neutralen Atomen der 1. Spalte im periodischen System ähnlich sind. Denn nur bei solchen kann man annehmen, daß die Rückwirkung eines Quantensprungs des Leuchtelektrons auf das System Kern-Rumpf vernachlässigbar klein ist gegen die oben betrachtete Störungsenergie. Für solche Gebilde dürfen wir aber bekanntlich die Wirkung der Rumpfelektronen weitgehend idealisieren.

Wir wollen *in erster Näherung* die Ladung der Rumpfelektronen auf Kugelschalen gleichmäßig verteilt denken, für

---

1) Die Formel gibt noch zu einer Bemerkung Anlaß: Ändern wir die Funktion V_i im Innern des Rumpfs ein wenig ab, so ändert sich der Betrag des Integrals für alle Ellipsen desselben k nahezu um die gleiche Größe, weil der Perihelbereich aller Ellipsen einer solchen Serie fast übereinstimmt. Damit ändert sich aber Ψ bzw. s für verschiedene Bahnen des Leuchtelektrons proportional $1/n$. Eine Korrektur der Abschirmungszahlen, die eine Änderung des Atomfelds im Innern bedeuten soll, ist also proportional $1/n$ anzubringen.

jede Untergruppe gesondert. Der Radius der Kugeln soll gleich dem mittleren Kernabstand sein, welcher den Elektronen jener Bahngruppe zukommt. Er berechnet sich aus der Formel:

$$R_{n_k} = \frac{n^2}{Z}\left(\frac{3}{2} - \frac{k^2}{2n^2}\right).$$

(Wir messen R wie üblich in Einheiten des innersten Wasserstoffradius $a_H = 0{,}532 \cdot 10^{-8}$ cm.)

Rechnen wir mit ganzzahligen Azimutalquanten, so hätten wir also z. B. im Fall der Na-ähnlichen Systeme die Ladung der beiden 1_1-Elektronen auf der Kugel mit Radius $1/Z$, die der vier 2_2-Elektronen auf der Kugel mit Radius $4/Z$, und die Ladung der vier 2_1-Elektronen auf einer Kugel mit Radius $5{,}5/Z$ verteilt zu denken. Die Bahnen des Leuchtelektrons, z. B. die 3_1-Grundbahn, tauchen dann teilweise in diese Kugelschalen ein, und es ist ein leichtes, mit ganz elementaren Rechnungen den Betrag Ψ, sowie die Zahl s hieraus in erster Näherung zu gewinnen. Die so berechnete Abschirmung wollen wir *kugelartig* nennen.

Frühere Arbeiten des Verfassers[1]) haben aber gezeigt, daß man mit der Annahme einer unvollständigeren Abschirmung der wahren Kraftwirkung des Rumpfs näher kommt. Anstatt auf Kugelschalen kann man die Ladung jeder Elektronengruppe in den Ecken eines beweglichen Würfels vom selben Radius konzentriert denken, der stets seine Flächenmitte dem Leuchtelektron zukehrt. Die Berechnung des Cäsiumspektrums hat ergeben, daß gerade das für Tauchbahnen wesentliche Zurückgehen der Abschirmung in unmittelbarer Nähe und im Innern des Rumpfs gut durch ein solches Kraftfeld wiedergegeben wird. Wir sehen deshalb die so gewonnene *würfelartige Abschirmung als zweite Näherung* an.[2])

Schließlich läßt sich erwarten, daß die abschirmende Wirkung der beiden innersten 1_1-Elektronen noch geringer als würfelartig sein wird. Deshalb werden alle Abschirmungszahlen um ein Geringes zu groß ausfallen, was sich jedoch nur feststellen läßt für die Li- und Na-Reihe, weil nur dort mit einiger Sicherheit der empirische Verlauf zu erkennen ist. Die oben skizzierte Rechnung wurde für ganz- wie für halbzahlige Werte von *k*, beide Male mit „kugelartiger“ und „würfelartiger“ Abschirmung durchgeführt, und hat die in der nachfolgenden Tafel 5 verzeichneten Werte von s_∞ ergeben. Eine Entscheidung für oder gegen die Halbzahligkeit von *k* ist daraus nicht zu entnehmen, der Unterschied ist höchstens für die ersten Bahnen von Bedeutung.

---

[1]) Besonders Zeitschr. f. Phys. 21. S. 265. 1924.

[2]) Sie ist nur um kleine Korrektionsbeträge von jener verschieden, die am einfachsten auf graphischem Wege — durch Vergleich der beiden Potentialkurven — gewonnen werden.

Tafel 5.

für den Bahntyp	s_∞ berechnet sich: bei halbzahligem *k*		bei ganzzahligem *k*		aus den Beobachtungen (§ 2)
	kugelartig	würfelartig	kugelartig	würfelartig	
Li 2 𝔖	1,69	1,66	1,90	1,87	1,59
2 𝔓	2,00	1,93	2,00	2,00	1,86
Na 3 𝔖	7,92	7,75	8,36	8,19	7,91
4 𝔖	8,46	8,34		8,70	8,48
5 𝔖	8,75	8,66		8,96	8,80
3 𝔓	8,59	8,38		9,08	8,54
4 𝔓	8,99	8,84		9,30	8,97
5 𝔓	9,20	9,09		9,45	9,19
K 4 𝔖			24,76	14,46	
Cu 4 𝔖			22,43	21,94	
5 𝔖			23,60	23,20	
4 𝔓			23,80	23,23	
5 𝔓			24,73	24,33	
Rb 5 𝔖			29,25	28,64	
Ag 5 𝔖			36,46	35,61	
6 𝔖			38,11	37,44	
5 𝔓			38,00	37,11	
6 𝔓			39,50	38,82	
Cs 6 𝔖			43,59	42,69	
Au 6 𝔖			61,57	60,16	
7 𝔖			64,06	62,91	
6 𝔓			63.57	62,13	
7 𝔓			65,76	64,11	

Wie man sieht, kommt die berechnete würfelartige Abschirmung den Beobachtungen sehr nahe. Die Absolutwerte sind bei Ganzzahligkeit von k etwas zu groß, wie erwartet, denn die Abschirmung der K-Schale wurde ja zu groß in Rechnung gestellt. Bei halbzahligem *k* scheint die Annahme kugelartiger Abschirmung der Wirklichkeit näher zu kommen. Die Aufeinanderfolge der 𝔖- und 𝔓-Terme wird dabei besser wiedergegeben als bei ganzzahligem *k*. Das ist, wenn auch nicht schwerwiegend, doch immerhin bemerkenswert. *Nach dem Resultat der Rechnung stehen wir nicht an zu behaupten, daß die wirklichen Abschirmungszahlen tatsächlich Grenzwerten von nahezu der in der letzten Spalte aufgeführten Größe zustreben.* Wir ziehen diese Werte den rein theoretischen vor (obwohl auch die „Beobachtungswerte“ nicht völlig willkürfrei sind) denn der Augenschein der Figur spricht für diese Wahl. Die *K*-Schale (und in geringem Maß die *L*-Schale) trägt also wirklich weniger zur Abschirmung bei, als wir in Rechnung gestellt haben. Das macht sich aber nicht bloß in den ersten beiden Perioden, sondern in *allen* theoretisch berechneten Werten geltend. Wir werden also die Zahlen der folgenden Perioden noch einer Korrektur unterwerfen, um sie in innere Übereinstimmung mit den Beobachtungswerten der Li- und Na-Reihe zu bringen. Man erhält so (vgl. die Bemerkung in § 3, S. 308) s_∞ für:

Tafel 6.

K 4 $\mathfrak{S}$	14,25	Rb 5 $\mathfrak{S}$	28,47	Cs 6 $\mathfrak{S}$	42,55
Cu 4 $\mathfrak{S}$	21,73	Ag 5 $\mathfrak{S}$	35,44	Au 6 $\mathfrak{S}$	60,02
5 $\mathfrak{S}$	23,03	6 $\mathfrak{S}$	37,30	7 $\mathfrak{S}$	62,79
6 $\mathfrak{S}$	23,85	5 $\mathfrak{P}_1$	36,74	6 $\mathfrak{P}$	61,83
4 $\mathfrak{P}_1$	22,86	6 $\mathfrak{P}_1$	38,52	7 $\mathfrak{P}$	63,85
5 $\mathfrak{P}_1$	24,03				
6 $\mathfrak{P}_1$	24,75				

Diesen Asymptoten schreiben wir aber erheblichen Annäherungswert zu und zögern nicht, sie zur Aufstellung von Extrapolationskurven zu benutzen, auch wenn sonst nur etwa zwei Punkte derselben bekannt sind.

Man findet für die Reihen:

$$\text{Cu}\quad 4\,\mathfrak{S}:\quad s = 21{,}73 + \frac{26{,}8555}{Z - 22{,}6899}$$

$$5\,\mathfrak{S}:\quad s = 23{,}03 + \frac{26{,}4494}{Z - 22{,}1884}$$

$$6\,\mathfrak{S}:\quad s = 23{,}85 + \frac{25.6508}{Z - 21{,}4278}$$

$$4\,\mathfrak{P}_1:\quad s = 22{,}86 + \frac{23{,}1455}{Z - 23{,}2080}$$

$$5\,\mathfrak{P}_1:\quad s = 24{,}03 + \frac{21{,}7186}{Z - 22{,}3272}$$

$$\text{Ag}\quad 5\,\mathfrak{S}:\quad s = 35{,}44 + \frac{64.8634}{Z - 38{,}7158}$$

$$6\,\mathfrak{S}:\quad s = 37{,}30 + \frac{65{,}5643}{Z - 37{,}9365}$$

$$5\,\mathfrak{P}_1:\quad s = 36{,}74 + \frac{58{,}2857}{Z - 39{,}8497}$$

$$6\,\mathfrak{P}_1:\quad s = 38{,}52 + \frac{59{,}0796}{Z - 37{,}8864}$$

§ 4. Die gewonnenen Kurven können zur Berechnung unbekannter Terme dienen,

Wir verlängern zunächst die beiden Li-Reihen und erhalten

für	N V $2\,\mathfrak{S}$	$2\,\mathfrak{P}$	O VI $2\,\mathfrak{S}$	$2\,\mathfrak{P}$	F VII $2\,\mathfrak{S}$	$2\,\mathfrak{P}$
s	1,6366	1,9172	1,6299	1,9110	1,6249	1,9061
$Z_{\text{eff.}}$	5,3634	5,0828	6,3701	6,0890	7,3751	7,0939
Term	789100	708700	1118200	1017100	1492100	1380500

Daraus folgen für die Linien $2\,\mathfrak{S} - 2\,\mathfrak{P}$ folgende Schwingungszahlen und Wellenlängen

	N V	O VI	F VII
$\nu =$	80400	96100	111600
$\lambda =$	1244	1040	896

Von **Bowen** und **Millikan**[1]) ist das Stickstoffdublett bei $\lambda = 1240$ beobachtet und erkannt auf Grund ihrer in § 1 angeführten Dublettverschiebungsgesetze, die in diesem Fall eine ebenso gute, vielleicht bessere Extrapolation liefern, weil sich bei uns ν als Differenz zweier nahezu gleich großer Zahlen berechnet und deshalb den Fehler unserer Termberechnung verzehnfacht enthält. Zur Erkennung weiterer Linien der Hauptserie dürfte sich aber der hier vorgeschlagene Weg überlegen erweisen.[2])

Wir suchen weiterhin die Terme der verlängerten Natriumreihen auf.[3])

---

[1]) J. S. **Bowen** u. R. A. **Millikan**, a. a. O.

[2]) Vielleicht stellt sich ein in Phys. Rev. 23. S. 1. 1924, S. 11 angeführtes Paar $\lambda = \left.\begin{matrix}1025{,}6\\1031{,}4\end{matrix}\right\}$ noch als O VI-Dublett heraus. Es hat ungefähr die richtige Termaufspaltung.

[3]) In Verlängerung der Rechnungen von **Fowler** ist dessen Wert für die **Rydberg**sche Zahl benutzt.

		$3\mathfrak{S}$	$4\mathfrak{S}$	$5\mathfrak{S}$	$3\mathfrak{P}$	$4\mathfrak{P}$	$5\mathfrak{P}$
	s	3,4446	8,9464	9,1984	9,0271	9,3365	9,4913
P V	$Z_{\text{eff.}}$	6,5554	6,0536	5,8016	5,9729	5,6635	5,5087
	Term	523700	251200	147650	434800	219900	133150
	s	8,3776	8,8914	9,1529	8,9699	9,2948	9,4582
S VI	$Z_{\text{eff.}}$	7,6224	7,1086	6,8471	7,0301	6,7052	6,5418
	Term	708100	346400	205700	602300	308200	187750
	s	8,3254	8,8481	9,1168	8.9248	9,2617	9,4318
Cl VII	$Z_{\text{eff.}}$	8,6746	8,1519	7,8832	8,0752	7,7383	7,5682
	Term	917050	455550	272650	794700	410500	251300

Das ergibt *für PV* folgende Glieder der Hauptserie

$$3\,\mathfrak{S} - m\,\mathfrak{P} \left\{ \begin{array}{llll} m = & 3 & 4 & 5 \\ \nu = & 88900 & 303800 & 390500 \\ \lambda = & 1125 & 329 & 256 \end{array} \right.$$

und der scharfen Nebenserie

$$3\,\mathfrak{P} - m\,\mathfrak{S} \left\{ \begin{array}{lll} m = & 4 & 5 \\ \nu = & 183600 & 287100 \\ \lambda = & 545 & 348 \end{array} \right.$$

Ferner *für S VI* die Hauptserienglieder

$$3\,\mathfrak{S} - m\,\mathfrak{P} \left\{ \begin{array}{llll} m = & 3 & 4 & 5 \\ \nu = & 105800 & 399900 & 520350 \\ \lambda = & 945 & 250 & 192 \end{array} \right.$$

und die Nebenserienglieder

$$3\,\mathfrak{P} - m\,\mathfrak{S} \left\{ \begin{array}{lll} m = & 4 & 5 \\ \nu = & 255900 & 396600 \\ \lambda = & 391 & 252 \end{array} \right.$$

Beobachtet sind von Millikan und Bowen die Dubletts

$$3\,\mathfrak{S} - 3\,\mathfrak{P} \quad \begin{array}{lll} \text{für} & \text{P V} & \text{S VI} \\ \text{mit } \nu = & 88670 & 105826 \end{array}$$

als solche erkannt wiederum auf Grund ihrer Dublettregeln. Übrigens sind ihnen auch die Termgrößen bekannt, weil sie die Anfangslinien der ersten Nebenserien erkannt haben und auf die wasserstoffähnlichen $3\,\mathfrak{D}$-Terme eine ähnliche Extrapolation anwenden, wie wir sie für Tauchbahnterme theoretisch begründet haben.

Leider liegen sämtliche anderen hier angegebenen Linien außerhalb der Bereiche, in welchen von Millikan und Bowen Wellenlängen publiziert worden sind. So liegt keine weitere Möglichkeit einer Nachprüfung vor.

Aus den in § 2 angegebenen Gründen können die von K, Rb, Cs ausgehenden Reihen nicht zur Auffindung von Funkenspektren dienen.

Dagegen erhält man in Fortführung der Cu- und Ag-Reihe folgende Termwerte:

	$4\mathfrak{S}$	$5\mathfrak{S}$	$6\mathfrak{S}$	$4\mathfrak{P}_1$	$5\mathfrak{P}_1$	$6\mathfrak{P}_1$
bei Ga III	250 070	108 420	60 915	183 290	87 560	
Ge IV	374 090	172 870	99 870	290 430	143 880	
In III		230 930	101 620		169 830	82 040
Sn IV		340 850	160 900		266 190	133 700

Leider steht die Bestätigung der daraus folgenden, stark ultravioletten Linien noch aus:

Ga III $\lambda =$ 1497; 1336; 817,2; 615,3 Å
Ge IV $\lambda =$ 1195; 850,6; 524,8; 434,4 Å
In III $\lambda =$ 1637; 1466; 671,6 Å
Sn IV $\lambda =$ 1339; 950; 482,8 Å

§ 5. Das seither Gesagte handelte nur von solchen Atomsystemen, bei denen ein einziges Valenzelektron sich im Feld eines hochsymmetrischen Atomrumpfs bewegt. In der Tat gilt auch nur hier unsere theoretische Ableitung von s_∞. In etwas geringerer Annäherung wird man ähnliche Betrachtungen auch auf solche Zustände anwenden können, bei denen zwar mehrere Elektronen in der äußersten Schale angebaut sind, von denen aber eines vorübergehend auf höhere Quantenbahnen gehoben ist.

Es erscheint ferner aussichtsvoll, hieran eine indirekte Berechnung solcher Ablösearbeiten anzuschließen, bei denen ein Elektron aus einem Verband gleichberechtigter Valenzelektronen herausgerissen wird. Bei dem Zustand, welcher dem Grundterm der Erdalkalien z. B. entspricht, laufen zwei Valenzelektronen auf vermutlich gleichberechtigten Bahnen um. Diese Bahnen werden in den Ionen der anschließenden Reihe ganz ähnliche Gestaltwandlungen erfahren, von sehr wasserstoffunähnlichen Schleifenbahnen bis zu immer ausgesprocheneren Keplerellipsen. Dabei werden sie, genau wie im früheren Fall, immer mehr in den Rumpf hineingezogen bis zu einer Grenzlage für unendlich große Kernladung.

Schreibt man also die Arbeit, die notwendig ist, um *beide Elektronen gleichzeitig* vom Rumpf abzulösen, in der Form

$$2\,\frac{(Z-s)^2}{n^2},$$

so wird s nahezu die gleiche Wandlung durchmachen, wie im Fall eines Valenzelektrons. Man kann sich nun die Ablösung *eines* Elektrons aus einem Erdalkaliatom so vorgenommen denken, daß zuerst beide äußeren Elektronen gleichzeitig bis ins Unendliche fortgenommen werden und alsdann eines derselben wieder dem Atomverband zugeführt wird. Man hat dann zwei Prozesse, deren Arbeitswert jedesmal durch solche Betrachtungen gewonnen werden kann, wie sie hier gegeben wurden.

Auf solche Weise wird es wohl auch gelingen, die Abschirmungszahlen der Röntgenspektren zu verstehen. Hierbei ist nur noch die Mitwirkung der äußeren Schalen in Rechnung zu setzen, wofür aber schon Bohr Näherungsformeln gegeben hat.

Zusammenfassung.

Es werden Grenzwerte der Kernabschirmung angegeben, die bei der Ablösung eines einzelnen Valenzelektrons von hochsymmetrischen Atomrümpfen wirksam wird und gezeigt, daß die theoretischen Werte gut mit den in der zweiten und dritten Periode aus Beobachtungen gewonnenen übereinstimmen. Damit ist für die Extrapolationskurve der Tauchbahnterme im Sinn des spektroskopischen Verschiebungssatzes ein wesentliches Stück, die Lage der Asymptote, festgestellt und die Vorausberechnung neuer Funkenspektren wesentlich sicherer gemacht.

(Eingegangen 24. Oktober 1924.)

Nachschrift bei der Korrektur:

Während der Drucklegung dieser Arbeit ist über denselben Gegenstand eine Abhandlung von R. Hartree (Proc. Roy. Soc. 106. S. 552. 1924) erschienen, die sich auch auf die „Verschiebung" der Außenbahnterme erstreckt. Ausgangspunkt und

Methode beider Arbeiten sind verschieden, aber naturgemäß verwandt. Beide benutzen modellmäßige Vorstellungen, beschränken sich dann aber auf eine Extrapolation der empirischen Termwerte und erreichen dabei, soviel bis jetzt zu erkennen ist, denselben Genauigkeitsgrad. Die Kenntnis der Funkenspektra von Zn und Cd erlaubte uns hier eine Extrapolation der Cu- und Ag-Reihe, die dort einstweilen noch aussteht.

14. *Über den Zeemaneffekt des Neon;*
von E. Back.

Der Zeemaneffekt des von Paschen gemessenen und serientheoretisch geordneten Neonspektrums ist Gegenstand mehrerer sorgfältiger Untersuchungen gewesen:

Lohmann[1]) hat bei mittlerer Feldstärke ($\mathfrak{H} \sim 20000$ Gauss, Messung der Feldstärke durch Induktionswirkung) mit dem Stufengitter eine größere Anzahl von Neonlinien untersucht. Seine vorzüglichen Messungen sind von Runge[2]) eingehend diskutiert worden und haben die Grundlage zur Aufstellung der Rungeschen Regel geliefert. Als Lichtquelle diente bei Lohmanns Versuchen ein senkrecht zu den Magnetkraftlinien gestelltes Geisslerrohr. Die von Lohmann untersuchten Linien zeigen fast alle anomale Zeemantypen. Runge konnte an Lohmanns Messungen nachweisen, daß die Abstände der Zeemankomponenten von der Mitte bei jedem dieser anomalen Typen Vielfache eines aliquoten Teils des normalen Abstands

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 \mathfrak{H}} = a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4 \pi c} \; (= 4{,}698 \cdot 10^{-5} \text{ Gauss}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

sind.

Der Grad der Annäherung an das Vielfache eines aliquoten Teils von a erwies sich, worauf Runge aufmerksam macht, nicht bei allen untersuchten Neonlinien als *gleich*, in mehreren Fällen blieb es sogar zweifelhaft, welcher Bruchteil von a zu wählen sei. Zur Beseitigung dieser Unbestimmtheit wurde von Takamine und Yamada[3]) die experimentelle Untersuchung mit verfeinerten Mitteln wiederholt. Lichtquelle war gleichfalls ein senkrecht zu den Kraftlinien des Elektromagneten gestelltes Geisslerrohr. Dessen Licht fiel nach der einen Seite in ein Stufengitter (in *gekreuzter* Lage[1]) zum Spalt des vorzerlegenden Prismas), nach der anderen Seite auf ein Perot-Fabry-Interferometer und dann durch ein Plangitter, in dessen erster Ordnung beobachtet wurde. Mit dieser Anordnung konnte der Wellenlängenbereich von 5000—7000 Å.-E. auf je einer Platte gleichzeitig photographiert werden, auf der einen Platte zerlegt durch das Stufengitter, auf der anderen durch das Interferometer. Die Feldstärke, gemessen durch die Aufspaltung der He-Linie 6678 Å.-E. (normales Triplett $a = 4{,}698 \cdot 10^{-5}$ Gauss^{-1} cm^{-1}) betrug maximal 18000 Gauss. Die Messungen ergaben zum Teil beträchtliche Abweichungen von denen Lohmanns, so daß sich die Verf. genötigt sahen, an Stelle der Rungeschen Brüche, die aus Lohmanns Messungen folgten, vielfach andere zu setzen. Die Übereinstimmung dieser Bruchreihen mit der Beobachtung ist dennoch nicht durchgängig so vollkommen, daß die Auswahl der Rungeschen Nenner überall ganz frei von Willkür erschiene.

---

[1]) W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens. Diss., Halle 1907.

[2]) C. Runge, Physik. Zeitschr. 8. S. 232ff. 1907.

[3]) T. Takamine u. K. Yamada, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. VII. S. 277ff. 1914.

Diese Unsicherheit gab Nagaoka[2]) Anlaß, ihren möglichen Gründen nachzugehen. Aus der geringen, aber merklichen Verschiedenheit[3]) der Aufspaltung magnetischer Tripletts des Neons unter sich und von der Normalaufspaltung (Ne 6717, 6266, 5852), die sowohl durch Lohmanns, wie Takamine und Yamadas Messungen bestätigt wird, schließt Nagaoka auf die Möglichkeit einer Inkonstanz von a, also von e/m von einer Linie des Neonspektrums zur anderen. Zur systematischen Prüfung dieser Frage wiederholt er den experimentellen Versuch mit einem Stufengitter (gleichfalls in *gekreuzter* Lage zum Spalt des nachzerlegenden Prismenspektrographen). Die Feldstärke ist ~ 13000 Gauss, als Feldnormale dient die Linie 6266 (magnetisches Triplett), als deren Aufspaltung der von Takamine und Yamadas gefundene Wert $z = \pm 4{,}72$ (bzw. $z/a = 1{,}005$) angenommen wird. Nagaokas Messungsergebnisse sind dadurch mit denen von Takamine und Yamadas unmittelbar vergleichbar. Das Ergebnis von Nagaokas

---

1) P. Zeeman, Arch. Néerl. de Sciences II, 14. S 267ff. 1909.

2) H. Nagaoka, Proc. Phys. Soc. 28 (II), S. 83ff. 1921.

3) Diese tatsächlich vorhandene geringe Verschiedenheit findet in Tab. 6 u. 7 restlos ihre Erklärung.

Untersuchung ist eine Neubestimmung der Linienaufspaltungen des Neons, die von den vorangegangenen zum Teil abweichend gefunden werden und teilweise eine andere Auswahl Rungescher Nenner erfordern; ferner wird das Vorhandensein einer *Schwankung* der aus den verschiedenen magnetisch zerlegten Neonlinien ermittelten Werte von e/m um den Wert 1,771 festgestellt.

Wenn nach diesen mit vorzüglichen Hilfsmitteln unternommenen Arbeiten der gleiche Gegenstand vom Verf. in einer experimentellen Untersuchung nochmals aufgenommen wird, so bedarf dies einer Rechtfertigung: Spektralapparat, Lichtquelle und Feldstärke sind bei Verf. anderer Art, die erreichte Auflösung der Typen ist dadurch größer.[1] Ferner standen Verf. für die Diskussion der Messungsergebnisse neue Gesichtspunkte zu Gebote, die serientheoretische Ordnung des Neonspektrums durch Paschen und die von Landé begründete Termanalyse der magnetischen Typen. Die andersartige experimentelle Methode in Verbindung mit der Benutzung dieser neuen Gesichtspunkte führt zu Ergebnissen, die von den früheren überwiegend abweichen.

Experimentelles.

1. *Der Spektralapparat.* Verf. war in der glücklichen Lage, die hervorragende, mehrfach beschriebene Tübinger Gitteraufstellung von Paschen benutzen zu können. Die praktisch mit dem Gitter zu erhaltende Auflösung erreicht die theoretische (in II. Ordnung $R = 200000$). Die Beobachtung erfolgte fast ausnahmslos in der II. Ordnung, die Dispersion beträgt dort ~ 1,8 Å.-E. pro Millimeter. Die untersuchten Linien des Neons liegen im roten und gelben Spektralgebiet; ihre Aufspaltung ist daher relativ groß ($\delta\lambda$ proportional λ^2), sie erscheinen überdies in II. Ordnung nahe bei der Gitternormalen, wo die Auflösungskraft ihr Maximum, die Änderung der Dispersion mit dem Beugungswinkel ihr Minimum hat.

2. *Die Lichtquelle.* Ihre physikalischen Eigenschaften sind von entscheidender Bedeutung für die Auflösung magnetischer Feinstrukturen. Es wurde eine Gasentladung *ohne* Geisslerrohr benutzt, die parallel den magnetischen Kraftlinien gerichtet war. Die vom Verf. angegebene Vakuumbogenlampe

---

1) Vgl. hierzu z. B. Tab. 4, Nr. 4, S. 326 und Anm. 2 ebenda.

für hohe Feldstärken[1]) ließ sich in einfacher Weise zu dieser Lichtquelle ausbauen: die Konusse K_1 und K_2 (a. a. O. Fig. 1) sind durch zwei andere ersetzt, in welche bis nahe an die Polspitzen des großen Weissschen Magneten führende Glasröhren eingekittet sind. In die Glasröhren ist je ein Messingstab luftdicht und starr eingeführt, der am unteren Ende ein kreisrundes Kupferplättchen vom Durchmesser der Polspitze trägt, das sich durch ein Glimmerblatt isoliert, genau an die Polspitze P_1 bzw. P_2 plan und zentrisch anlegt. Zwischen den Kupferplättchen bleibt ein Luftraum von ~ 2 mm. In diesem Zwischenraum geht die Entladung parallel den Kraftlinien über. Der Fülldruck des Neongases beträgt 2—3 cm. Ohne Magnetfeld breitet sich die Entladung über die ganze Oberfläche der Elektroden und ihrer Zuführungen aus, in hohem Magnetfeld ($\mathfrak{H} > 30000$ Gauss) zieht sie sich von selbst auf den Raum des Interferrikums zusammen und erreicht dabei große Leuchtkraft. Zur Speisung der Lichtquelle dient hochgespannter Wechselstrom, den ein eisengeschlossener Transformator ohne Zwischenschaltung einer Vorfunkenstrecke liefert. Die sekundäre Stromstärke beträgt 300 Milliamp. bei Dauerbetrieb (bis zu 4 Stunden ohne Unterbrechung). Eine besondere Kühlung der Elektroden ist nicht erforderlich. Energieaufnahme und Lichtstärke dieser Lichtquelle ist größer, als die eines Geisslerrohrs im starken Magnetfeld, die Schärfe der Spektrallinien ganz erheblich besser, als sie mit einem quer zu den Magnetkraftlinien gestellten Geisslerrohr in starkem Feld zu erreichen ist.[2]) Da die Feldstärke und damit in jedem Typus die Komponentenabstände $\delta\lambda$ 2—3mal größer waren als bei den vorgenannten Untersuchungen, das Gitter überdies schärfere Linien liefert als die Interferenzspektroskope, war die Auflösung der Typen entsprechend weiter getrieben.

Die *Feldbestimmung* erfolgte in der Weise, daß in der Gasentladung mehrmals gleichzeitig das Cd-Spektrum erzeugt wurde. Dazu wurden die Elektroden mit einer Cadmiumschicht überzogen, die in der Gasentladung genügend stark verdampfte, um

---

1) E. Back, Ann. d. Phys. 70. S. 333ff. 1923.

2) Vgl. die 5fachen Vergrößerungen der Nelinien 6402, 6506, 6096, 6142 in Bild 26—29 Tafel II von Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur (Springer, Berlin 1924).

die Linien des $p_i s$-Tripletts in III. Ordnung (Tab. 2, S. 324) auf der Platte zu erzeugen. Das hieraus bestimmte Feld ($\mathfrak{H}$ = 38580 Gauss ± 1 Promille) ist den folgenden Messungen zugrunde gelegt.[1]

Besondere Gesichtspunkte.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist in erster Linie, unabhängig von den früheren Messungen mit andersartigen experimentellen Hilfsmitteln, die Aufspaltung der Neonlinien nochmals mit größtmöglicher Genauigkeit festzustellen. Aus den Linienaufspaltungen werden sodann die Termaufspaltungen abgeleitet. Die Terme selbst sind durch Paschens serientheoretische Erforschung des Neonspektrums ausnahmslos genau bekannt, so daß das System der Termaufspaltungsfaktoren des Neons, soweit diese beobachtet sind, der Ordnung seines Termsystems eingegliedert werden kann.

Das Neonspektrum ist im Sinne der Theorie von Landé und Heisenberg ein Multiplettsystem II. Stufe.[2] Für ein solches ist das System der Termaufspaltungsfaktoren g nicht bekannt und möglicherweise durch eine Formel („g-Formel") nicht darstellbar. Dagegen läßt die Theorie gewisse Beziehungen der Aufspaltungsfaktoren g voraussehen („rationale g-Summen“.[1]) Die experimentelle Feststellung der Aufspaltungsfaktoren g, die mit einer Unsicherheit $< \pm 0{,}5$ Proz. ausführbar ist, gestattet die Prüfung dieser theoretischen Beziehungen, und liefert überdies auch sämtliche g-Werte der Hauptserienterme $1\,s_i$ und $2\,p_k$. Diese können theoretisch noch nicht vorausberechnet werden.

---

[1] Die Feldbestimmung wurde anfänglich so ausgeführt, daß vor und nach jeder Neonaufnahme ohne Unterbrechung des konstanten Magnetstroms die Konusse K_1 und K_2 (a. a. O., Fig. 1) eingesetzt waren und im Vakuumbogen (Cd Zn-Legierung als Anode) die magnetischen Typen des Zn- und Cd-Tripletts (Tab. 2, S. 324) erzeugt wurden. Die so bestimmte Feldstärke ergab sich um fast 1 Proz. größer als nach der später befolgten, im Text angegebenen Methode. Für den Aufspaltungsfaktor g des Terms $1\,s_5$ wurde $g = 1{,}485 = a$ gefunden im Widerspruch zu der von Landé aus theoretischen Gründen für $1\,s_5$ erwarteten Aufspaltung $g = 1{,}5$. 1 Proz. übersteigt den Messungsfehler bei weitem. Diese Art der Feldbestimmung ist unzuverlässig, weil die Verhältnisse im Interferrikum nicht genau die gleichen sind wie bei der Gasentladung. Wegen des Widerspruchs zwischen theoretischer Voraussage und Beobachtungsbefund wurde nach einer einwandfreieren Feldbestimmungsmethode gesucht und schließlich die im Text beschriebene angewendet. Sie ergab in der Tat bei gleichem Magnetstrom ein um nahezu 1 Proz. kleineres Feld. Die Ursache der Verschiedenheit von $\mathfrak{H}$ bei Anwendung des Vakuumbogens einerseits und der Gasentladung andererseits konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Die Tatsache der Verschiedenheit dagegen ergab sich einwandfrei bei jeder der fünf vorgenommenen, voneinander unabhängigen Wiederholungen des Versuchs. Die Erscheinung ist so, als ob das zum Leuchten erregte Gas diamagnetisch sei.

[2] A. Landé u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 25. S. 279 ff. 1924.

Schließlich ermöglicht die Ermittlung der Termaufspaltungsfaktoren g, die noch immer nicht endgültig geklärte Frage zu beantworten, ob in den Typen des Neons durchgäng einfache Zahlenverhältnisse im Sinne der Rungeschen Regel vorliegen, und welches die in den Linienaufspaltungen vorkommenden aliquoten Teile von a sind. Die *Termanalyse* wendet diese Frage dahin, ob sich die *g-Werte selbst* als rationale Zahlen darstellen. Wenn dies, wie sich tatsächlich erweist (S. 330, Nr. 2), der Fall ist, sind damit von selbst einheitlich und gleichzeitig *sämtliche* Linienaufspaltungen in rationalen Bruchteilen von a im Sinne der Rungeschen Regel dargestellt (Tab. 7).

Die *Termanalyse* wird vereinfacht und übersichtlich, wenn man die vorkommenden verschiedenen Linienaufspaltungen nach ihren *qualitativen* Merkmalen in charakteristische Grundformen[2]) („Grundtypen“) ordnet. Das vom Verf. a. a. O. angegebene System der Grundtypen vereinfacht sich für die im folgenden untersuchten Neonlinien zum Schema der Tab. 1.

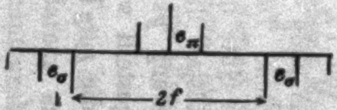
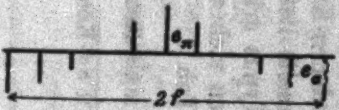
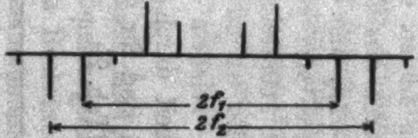
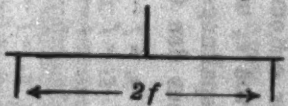
Tab. 1 weist den Weg für das *Meßverfahren* und die *Termanalyse*: Durch Ausmessung der Typenbilder werden die mit f und e bezeichneten Komponentenabstände $\delta\lambda$ gefunden. Sie werden im folgenden in der Form $\delta\lambda/\lambda^2\,\mathfrak{H}\cdot a$ als *Dezimalbruch* dargestellt. Im Fall des Beispiels A der Tab. 1 würde also $f = 1{,}5$, $e = 0{,}5$ sein. Die Abstände e_π (der parallel zu den magnetischen Kraftlinien schwingenden Komponenten voneinander) und e_σ (der senkrecht dazu schwingenden voneinander) sind nach dem Termaufspaltungsschema unter sich *gleich* und gegeben durch $g_x - g_y$. Tatsächlich werden in der Beobachtung die *Mittel*werte e_π und e_σ nur in seltenen Fällen genau gleich

---

1) Vgl. den nachfolgenden Aufsatz von A. Landé.

2) Verf. Ztschr. f. Physik 15. S. 212ff. 1923.

Tabelle 1.

Grundtypus	*A* $j_x > j_y$ $g_x < g_y$  e_π e_σ e_σ $2f$	*B* $j_x > j_y$ $g_x > g_y$  e_π e_σ $2f$
Beispiel	$g_x = \pm$ 0 $^4/_2$ $^8/_2$ $j = 2$ $g_y = \pm$ 0 $^5/_2$ $j = 1$ Typus ± (0) ($^1/_2$) $3/2$ $^4/_2$ $^5/_2$	$g_x = \pm$ 0 $^4/_2$ $^8/_2$ $g_y = \pm$ 0 $^3/_2$ Typus ± (0) ($^1/_2$) $^3/_2$ $^4/_2$ $5/2$
Grundtypus	*C* $j_x = j_y$ $g_x \neq g_y$ 	*D* j_x oder $j_y = 0$ oder $g_x = g_y$ 
Beispiel	$g_x = \pm$ 0 $^4/_2$ $^8/_2$ $g_y = \pm$ 0 $^5/_2$ $^{10}/_2$ Typus ± ($^1/_2$) ($2/2$) $^3/_2$ $4/2$ $5/2$ $^6/_2$	$g_x = \pm$ 0 $^4/_2$ $g_y = \pm$ 0 Typus ± (0) $^4/_2$ oder: $g_x = \pm$ 0 $^4/_2$ $g_y = \pm$ 0 $^4/_2$ Typus ± (0) $^4/_2$

gefunden; der g-Berechnung wird daher der Mittelwert von e_π *und* $e_\sigma = \bar{e}$ zugrunde gelegt. In den Angaben der Linienaufspaltungen in der nachstehenden Tab. 4 sind die Werte von e_π und e_σ so eingesetzt, wie sie die Messung der π-Komponenten einerseits und der σ-Komponenten andererseits liefert, so daß die Abweichung von e_π und e_σ in jedem Typus erkennbar ist.

Die Termaufspaltungsfaktoren g ergeben sich auf folgende einfache Weise aus den Grundtypen der Tab. 1:

Grundtypus A: $\left.\begin{array}{l} g_x = f - e \\ g_y = f - 2e \end{array}\right\}$ bei 8π- und $2 \times 3\sigma$-Komponenten
$\left.\begin{array}{l} g_x = f - 2e \\ g_y = f - 3e \end{array}\right\}$ bei 5π- und $2 \times 5\sigma$-Komponenten

Grundtypus B: $g_x = f - e$
$g_y = f - 2e$

Grundtypus C: $g_x = f_1$
$g_y = f_2$

Grundtypus D: $g_x = f$
$g_y = 0/0 \quad j = 0$

Die j-Werte ergeben sich gleichfalls eindeutig nach Tab. 1 aus der Komponenten*anzahl* des Typus.

Selbstverständlich müssen die aus *verschiedenen* magnetisch aufgespaltenen Linien eines Spektrums ermittelten Termaufspaltungsfaktoren *desselben* Terms (z. B. g von $1\,s_5$ einmal aus $6402 = 1\,s_5 - 2\,p_9$ und das andere Mal aus $6334 = 1\,s_5 - 2\,p_8$ bestimmt) unter sich *gleich* gefunden werden. Der Grad der Gleichheit ist unmittelbar ein Maß für die Güte der Spektralaufnahme. Es ist notwendig, einen Maßstab dafür zu gewinnen, mit welchem Grad der Annäherung *günstigstenfalls* diese Gleichheit durch Beobachtung festgestellt werden kann. Gut geeignet sind für diese Feststellung die $p_i\,s$-Tripletts des Cd und Zn (Tab. 2):

Tabelle 2.

Termkombination	Cd	Zn	Zeemantypus
$2\,s - 2\,p_1$	5086,06	4810,71	$\frac{(0)\ (1)\ 2\ 3\ 4}{2}$
$2\,s - 2\,p_2$	4800,09	4722,34	$\frac{(1)\ 3\ 4}{2}$
$2\,s - 2\,p_3$	4678,37	4680,38	$\frac{(0)\ 4}{2}$

Die Messung der *gleichzeitigen* Aufnahme der 6 Linien in III. Ordnung des großen Gitters (Vakuumbogen als Lichtquelle, Cd-Zn-Legierung $\mathfrak{H} = 38960$ Gauss) liefert (f der Cd-Linie 5086 = 1,0 gesetzt):

Cd	5086	: Typus =	(0)	(0,5021)	1,000	1,502	2,004
Zn	4810	„	(0)	(0,4984)	0,9980	1,496	1,995
Cd	4800	„		(0,509)		1,495	2,004
Zn	4722	„		(0,503)		1,496	1,999
Cd	4678	„	(0)				1,999
Zn	4680	„	(0)				2,008

Hieraus folgt:

Tabelle 3.

λ	Termaufspaltungsfaktor g			
	s	p_1	p_2	p_3
Cd 5086	2,004	1,502		
Cd 4800	2,004		1,495	
Cd 4678	1,999			0/0
Mittelwert:	2,002	1,502	1,495	0/0
Zn 4810	1,995	1,496		
Zn 4722	1,999		1,496	
Zn 4680	2,008			0/0
Mittelwert:	1,999	1,496	1,496	0/0

Diese weit aufgespaltenen Linien ermöglichen eine besonders genaue Messung, die Annäherung an die theoretischen Werte 2 und 3/2 ist bis auf ≈ 2 Promille erfüllt. Der gleiche Genauigkeitsgrad ist nicht für alle untersuchten Neonlinien erreicht, doch bleibt der Fehler überall unter 1 Proz. und übersteigt im allgemeinen nicht einige Promille.[1]

Messungsergebnisse.

Tab. 4 gibt die Messung der Linienaufspaltungen des Neons und die daraus ermittelten Termaufspaltungsfaktoren g und inneren Quantenzahlen j. Die großen Buchstaben (A, B usw.) hinter der Angabe von Linie und Termkombination bezeichnen den zugehörigen Grundtypus und damit den Weg zur Feststellung der Termaufspaltungsfaktoren (S. 323 u. 324). Die Zahlen für die Termaufspaltungsfaktoren sind in der Form g^j geschrieben, es bedeutet also beispielsweise in Tab. 4 Nr. 3 bei 6929: „$2p_6 = 1{,}226^{2}$“, daß der g-Wert von $2p_6$ aus der Linie 6929 sich zu 1,226 nach dem oben geschilderten Berechnungsverfahren ergibt und entsprechend der Komponentenzahl des Typus der zugehörige j-Wert gleich 2 ist.

---

[1] Vgl. Tab. 6, S. 330, Spalte I und III.

Tabelle 4.[1])

Die Zeemantypen der Neonlinien $1\,s_i - 2\,p_i$ und die daraus sich ergebenden Aufspaltungsfaktoren g^j.

1. 7245, 165*) $1\,s_4 - 2\,p_{10}$ (*C*) | g^j
Typus *beob.*: ± (0,515) 1,454 1,979 | $1\,s_4 = 1{,}454^1$
(0,533) 1,467 2,000 | $2\,p_{10} = 1{,}979^1$

2 7032, 410* $1\,s_5 - 2\,p_{10}$ (*A*)
T. b. ± (0) (0,488) 1,013 1,5006 1,988 | $1\,s_5 = 1{,}5006^2$
(0) (0,500) 1,000 1,500 2,000 | $2\,p_{10} = 1{,}988^1$

3. 6929, 465* $1\,s_2 - 2\,p_6$ (*B*)
T. b. ± (0) (0,1933) 1,026 1,224 1,423 | $1\,s_2 = 1{,}030^1$
(0) (0,200) 1,033 1,233 1,433 | $2\,p_6 = 1{,}226^2$

4. 6717, 042 $1\,s_2 - 2\,p_5$ (*C*)

π-Komponenten völlig aufgelöst, σ-Komponenten nicht. Aus dem gemessenen Abstand der rechts- und linksseitigen nicht aufgelösten σ-Komponentengruppe von der Mitte: $\bar{f} = 1{,}0129$ folgt mit Hilfe von

$$e_\pi \text{ beob.} = 0{,}04423 : \begin{cases} f_1 = 1{,}035 \\ f_2 = 0{,}9908 \end{cases}$$

T. b.[2]) ± (0,0442) 0,9908 1,035 | $1\,s_2 = 1{,}035^1$
(0,0333) 1,000 1,033 | $2\,p_5 = 0{,}9908^1$

5. 6678, 275 $1\,s_2 - 2\,p_4$ (*B*)
T. b. ± (0) (0,260) 1,035 1,297 1,559 | $1\,s_2 = 1{,}037^1$
(0) (0,2667) 1,033 1,300 1,567 | $2\,p_4 = 1{,}298^2$

6. 6598, 953 $1\,s_2 - 2\,p_2$ (*C*)
T. b. ± (0,2996) 1,0343 1,335 | $1\,s_2 = 1{,}034^1$
(0,300) 1,033 1,333 | $2\,p_2 = 1{,}335^1$

7. 6532, 881 $1\,s_3 - 2\,p_7$ (*D*)
T. b. ± (0) 0,6639 | $1\,s_3 = \frac{0}{0}$
(0) 0,667 | $2\,p_7 = 0{,}6639^1$

*) bedeutet, daß die Linie von Verf. nur in I. Ordnung, also weniger genau beobachtet ist. Die Ziffern in *Kursivschrift* beziehen sich auf Tab. 7 und finden erst dort ihre Erklärung (S. 332, Nr. 4).

---

[1]) Wellenlängen und Termbezeichnung nach F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 405ff. 1919; 63. S. 201ff. 1920. Paschen-Götze, S. 32ff.

[2]) Die empirisch festgestellte Zerlegung in 2 π-Komponenten (im Gegensatz hierzu ist in den früheren Untersuchungen der Typus übereinstimmend als magnetisches Triplett angegeben) erscheint geradezu als der Angelpunkt der Aufspaltungsmessungen von Tab. 4). Es ist dadurch exakt bewiesen, daß die Aufspaltungsfaktoren 1,035 und 0,991 *tatsächlich reell* und voneinander *verschieden*, also nicht fehlerhafte Beobachtungen *desselben* Wertes $g = 1{,}0$ sind.

8. 6506, 527 $1\,s_4 - 2\,p_8$ (*A*)

T. b. ± (0) (0,3289) **0,8064** 1,137 1,468 | $1\,s_4 = 1{,}466^1$
(0) (0,333) 0,800 1,133 1,467 | $2\,p_8 = 1{,}186^2$

9. 6402, 246 $1\,s_5 - 2\,p_9$ (*A*)

T. b. ± (0) (0,1643) (0,3286) **0,9951** 1,164 1,334 1,508 1,672
(0) (0,1667) (0,333) 1,000 1,1667 1,333 1,500 1,667
| $1\,s_5 = 1{,}496^2$
| $2\,p_9 = 1{,}329^2$

10. 6382, 991 $1\,s_4 - 2\,p_7$ (*C*)

T. b. ± 0,6689 (0,7875) 1,469 | $1\,s_4 = 1{,}469^1$
0,667 (0,800) 1,467 | $2\,p_7 = 0{,}6689^1$

11. 6334, 428 $1\,s_5 - 2\,p_8$ (*C*)

T. b. (0,3670) **(0,7340)** 0,7728 **1,139** **1,497** 1,845 | $1\,s_5 = 1{,}497^2$
(0,367) (0,733) 0,767 1,133 1,500 1,867 | $2\,p_8 = 1{,}139^2$

12. 6304, 789 $1\,s_4 - 2\,p_6$ (*A*)

T. b. (0) (0,2272) **0,9964** 1,235 1,473 | $1\,s_4 = 1{,}462^1$
(0) (0,233) 1,000 1,233 1,467 | $2\,p_6 = 1{,}229^2$

13. 6266, 495 $1\,s_3 - 2\,p_5$ (*D*)

T. b. ± (0) 0,9987 | $1\,s_3 = \frac{0}{0}$
(0) 1,00 | $2\,p_5 = 0{,}9987^1$

14. 6217, 279 $1\,s_5 - 2\,p_7$ (*B*)

T. b. ± (0) 0,6680 (0,8228) 1,4985 **2,329** | $1\,s_5 = 1{,}502^2$
(0) 0,667 (0,833) 1,500 2,333 | $2\,p_7 = 0{,}6758^1$

15. 6163, 594 $1\,s_3 - 2\,p_2$ (*D*)

T. b. ± (0) 1,339 | $1\,s_3 = \frac{0}{0}$
(0) 1,333 | $2\,p_2 = 1{,}339^1$

16. 6143, 061 $1\,s_5 - 2\,p_6$ (*C*)

T. b. ± (0,2718) **(0,5436)** 0,9646 **1,233** **1,499** 1,768 | $1\,s_5 = 1{,}499^2$
(0,2667) (0,5333) 0,9667 1,233 1,500 1,767 | $2\,p_6 = 1{,}233^2$

17. 6128, 457* $1\,s_4 - 2\,p_5$ (*C*)

T. b. ± (0,4730) 0,9860 1,455 | $1\,s_4 = 1{,}455^1$
(0,4667) 1,000 1,467 | $2\,p_5 = 0{,}9860^1$

18. 6096, 162 $1\,s_4 - 2\,p_4$ (*A*)

T. b. (0) (0,1650) 1,133 1,303 1,474 | $1\,s_4 = 1{,}468^1$
(0) (0,1667) 1,133 1,300 1,467 | $2\,p_4 = 1{,}300^2$

19. 6074, 337 $1\,s_4 - 2\,p_3$ (*D*)

T. b. ± (0) 1,465 | $1\,s_4 = 1{,}465^1$
(0) 1,467 | $2\,p_3 = \frac{0}{0}$

20. 6029, 999 $1s_4 - 2p_2$ (*C*)

T. b. ± (0,1240) 1,333 1,470 | $1s_4$ = 1,470¹
(*0,133*) *1,333* *1,467* | $2p_2$ = 1,333¹

21. 5975, 534* $1s_5 - 2p_5$ (*B*)

schwach in II. Ordnung. *f* aus II. Ordnung, e_π und e_σ aus I. Ordnung bestimmt.

T. b. ± (0) (0,4902) 1,025 1,516 2,007 | $1s_5$ = 1,516³
(*0*) (*0,500*) *1,000* *1,500* *2,000* | $2p_5$ = 1,025¹

22. 5944, 834 $1s_5 - 2p_4$ (*C*)

T. b. ± (0,204) (0,409) 1,101 1,304 1,506 1,708 | $1s_5$ = 1,506³
(*0,200*) (*0,400*) *1,100* *1,300* *1,500* *1,700* | $2p_4$ = 1,304³

23. 5881, 896 $1s_5 - 2p_2$ (*B*)

T. b. ± (0) (0,1533) 1,349 1,505 1,662 | $1s_5$ = 1,507³
(*0*) (*0,1667*) *1,333* *1,500* *1,667* | $2p_2$ = 1,352¹

24. 5852, 487 $1s_2 - 2p_1$ (*D*)

In allen Ordnungen stark überlichtet; Messung aus I. Geist rechts und links der Linie in II. Ordnung.

T. b. ± (0) 1,034 | $1s_2$ = 1,034
(*0*) *1,033* | $2p_1$ = $\frac{0}{0}$

In Tab. 4 stehen jeweils rechts vom Messungsergebnis die Termaufspaltungsfaktoren *g*, wie sie sich aus der Aufspaltung der einzelnen Linien ergeben. Tab. 5 faßt diese Einzelwerte der *g* zu Mittelwerten zusammen.

Schlußfolgerungen.

1. Nach der Landéschen Theorie für die Multiplets II. Stufe¹) sind die Termaufspaltungsfaktoren der Terme: ($1s_2$ und $1s_4$), ($2p_4$, $2p_6$, $2p_8$), ($2p_2$, $2p_5$, $2p_7$, $2p_{10}$), welche jeweils gleiche innere Quantenzahlen *j* haben, zu je einer Gruppe zusammenzufassen (verzweigte Terme). Die *Summe* der *g* in jeder dieser Gruppe soll nach Landés Theorie¹) eine rationale Zahl sein, und zwar bei der 1. Gruppe: $\Sigma g = {}^5/_2$, bei der 2. Gruppe: $\Sigma g = {}^{11}/_3$, bei der 3. Gruppe: $\Sigma g = 5$. Die Zusammenstellung der empirisch gefundenen *g*-Werte in Tab. 6, Zeile 2, 4 und 6 bestätigt die *Richtigkeit der theoretischen Voraussage* aufs genaueste.

---

1) Vgl. den folgenden Aufsatz von A. Landé.

Tabelle 5.

Die Termaufspaltungsfaktoren g, geordnet nach der Reihenfolge der Spektrallinien, aus denen sie ermittelt sind (Auszug aus Tab. 4).

j = →	1	0	1	2	0	1	0	2	1	2	1	2	3	1
λ ÅE	s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
7245*			1,454											1,979
7032*				1,501										1,988
6929*	1,030									1,226				
6717	1,085								0,9908					
6678	1,087							1,298						
6598	1,084					1,335								
6532		$\frac{0}{0}$									0,6689			
6506			1,466									1,136		
6402				1,496									1,329	
6382			1,469								0,6689			
6334				1,497								1,139		
6304			1,462							1,229				
6266		$\frac{0}{0}$							0,9937					
6217				1,502							0,6758			
6163		$\frac{0}{0}$				1,339								
6143				1,499						1,233				
6128*			1,455						0,9860					
6096			1,468					1,300						
6074			1,465				$\frac{0}{0}$							
6029			1,470			1,333								
5975*				1,516					1,025					
5944				1,506				1,304						
5881				1,507		1,352								
5852	1.084				$\frac{0}{0}$									
Mittelwert:	1,084	$\frac{0}{0}$	1,464	1,503	$\frac{0}{0}$	1,340	$\frac{0}{0}$	1,301	0,999	1,229	0,6695	1,137	1,329	1,984*)

*) Nur in I. Ordnung gemessen (vgl. Tab. 4).

Tabelle 6.

Rationale g-Summen und Deutung der empirisch gefundenen g-Werte als rationale Brüche (Zusammenstellung aus Tab. 5 „Mittelwerte der g“).

			j	I g beob.	II $\sum g$ theoret.	III Deutung von g in Spalte I als rationaler Bruch
Verzweigte Terme	1.	$1\,s_2$	1	1,034	—	$^{31}/_{30} = 1{,}033$
		$1\,s_4$	1	1,464	—	$^{44}/_{30} = 1{,}467$
	2.	Summe:		2,498	$^{5}/_{2} = 2{,}50$	$^{75}/_{30} = {}^{5}/_{2}$
	3.	$2\,p_4$	2	1,301	—	$^{39}/_{30} = 1{,}300$
		$2\,p_6$	2	1,229	—	$^{37}/_{30} = 1{,}233$
		$2\,p_8$	2	1,137	—	$^{34}/_{30} = 1{,}133$
	4.	Summe:		3,667	$^{11}/_{3} = 3{,}667$	$^{110}/_{30} = {}^{11}/_{3}$
	5.	$2\,p_2$	1	1,3400	—	$^{40}/_{30} = 1{,}333$
		$2\,p_5$	1	0,9990	—	$^{30}/_{30} = 1{,}000$
		$2\,p_7$	1	0,6695	—	$^{20}/_{30} = 0{,}667$
		$2\,p_{10}$	1	1,9840	—	$^{60}/_{30} = 2{,}000$
	6.	Summe:		4,9925	5,0	$^{150}/_{30} = 5{,}0$
Einzelterme	7.	$1\,s_3$	0	$^{0}/_{0}$	$^{0}/_{0}$	0
		$1\,s_5$	2	1,508	$^{3}/_{2}$	$^{45}/_{30} = 1{,}50$
		$2\,p_1$	0	$^{0}/_{0}$	$^{0}/_{0}$	0
		$2\,p_3$	0	$^{0}/_{0}$	$^{0}/_{0}$	0
		$2\,p_9$	4	1,329	$^{4}/_{3}$	$^{40}/_{30} = 1{,}333$

2. Die Frage, ob die g-Werte selbst rationale Zahlen sind, wird durch Spalte III der Tab. 6 beantwortet. Die dort angegebenen Brüche, welche *sämtlich* den Rungeschen Nenner 30 haben, decken sich mit den empirisch bestimmten g-Werten noch genauer, als die Einzelwerte der g mit ihren Mittelwerten. Auch erfüllen diese Rungeschen Termbrüche mit dem Rungeschen Nenner 30 die Landésche Summenregel *exakt* (Tab. 6, Spalte III, Zeile 2, 4 und 6). Die „Einzelterme“: $1\,s_3$, $1\,s_5$, $2\,p_1$, $2\,p_3$, $2\,p_9$ (Tab. 6, Nr. 7) fügen sich in dieses rationale Schema der Termbrüche vom Nenner 30 mit gleicher Genauigkeit ein. Somit lassen sich in der Tat sämtliche magnetischen Typen der Kombinationen $1\,s_i - 2\,p_i$ des Neons mit einem Fehler $< {}^{1}/_{2}$ Proz. in *rationalen* Rungeschen Brüchen darstellen. Der Nenner ist danach für alle gleich 30, bzw. durch Kürzung ein Teiler von 30. Tab. 7 gibt die Gesamtübersicht der untersuchten Zeemantypen.

Tabelle 7.

Die Zeemantypen der Neonlinien $1 s_i - 2 p_i$.
(Berechnet aus den g-Werten von Tab. 6, Spalte III.)

λ Å.-E.	Zeemantypus
7245	$\vert(16)\ 44\ 60\vert : 30 = \frac{(8)\ 22\ 30}{15}$
7032	$\vert(0)\ (15)\ 30\ 45\ 60\vert : 30 = \frac{(0)\ (1)\ 2\ 3\ 4}{2}$ [T u. Y[
6929	$\vert(0)\ (6)\ 31\ 37\ 43\vert : 30$
6717	$\vert(1)\ 30\ 31\vert : 30$
6678	$\vert(0)\ (8)\ 31\ 39\ 47\vert : 30$
6598	$\vert(9)\ 31\ 40\vert : 30$
6532	$\vert(0)\ 20\vert : 30 = \frac{(0)\ 2}{3}$ [T u. Y] [N]
6506	$\vert(0)\ (10)\ 24\ 34\ 44\vert : 30 = \frac{(0)\ (5)\ 12\ 17\ 22}{15}$ [T u. Y] [N]
6402	$\vert(0)\ (5)\ (10)\ 30\ 35\ 40\ 45\ 50\vert : 30 = \frac{(0)\ (1)\ (2)\ 6\ 7\ 8\ 9\ 10}{6}$ } [L] [T u. Y] [N]
6382	$\vert 20\ (24)\ 44\vert : 30 = \frac{10\ (12)\ 22}{15}$
6334	$\vert(11)\ (22)\ 23\ 34\ 45\ 56\vert : 30$
6304	$\vert(0)\ (7)\ 30\ 37\ 44\vert : 30$
6266	$\vert(0)\ 30\vert : 30 = \frac{(0)\ 1}{1}$ [T u. Y] [N]
6217	$\vert(0)\ 20\ (25)\ 45\ 70\vert : 30 = \frac{(0)\ 4\ (5)\ 9\ 14}{6}$ [L] [T u. Y]
6163	$\vert(0)\ 40\vert : 30 = \frac{(0)\ 4}{3}$ [T u. Y] [N]
6143	$\vert(8)\ (16)\ 29\ 37\ 45\ 53\vert : 30$
6128	$\vert(14)\ 30\ 44\vert : 30 = \frac{(7)\ 15\ 22}{15}$
6096	$\vert(0)\ (5)\ 34\ 39\ 44\vert : 30$
6074	$\vert(0)\ 44\vert : 30 = \frac{(0)\ 22}{15}$
6030	$\vert(4)\ 40\ 44\vert : 30 = \frac{(2)\ 20\ 22}{15}$
5975	$\vert(0)\ (15)\ 30\ 45\ 60\vert : 30 = \frac{(0)\ (1)\ 2\ 3\ 4}{2}$ [L] [T u. Y] [N]
5944	$\vert(6)\ (12)\ 33\ 39\ 45\ 51\vert : 30 = \frac{(2)\ (4)\ 11\ 13\ 15\ 17}{10}$ [T u. Y]
5881	$\vert(0)\ (5)\ 40\ 45\ 50\vert : 30 = \frac{(0)\ (1)\ 8\ 9\ 10}{6}$ [N]
5852	$\vert(0)\ 31\vert : 30$

[L], [T u. Y], [N] bedeutet Übereinstimmung des Ergebnisses von Verf. mit den Angaben von **Lohmann-Runge** bzw. **Takamine** u. **Yamada** bzw. **Nagaoka**.

3. Es kommen von Rungeschen Nennern vor:

$a/30$; $a/15$ $a/10$, $a/6$, $a/3$, $a/2$ $a/1$.

Von den in den früheren Untersuchungen angegebenen Rungeschen Nennern sind *nicht* reell:

$a/4$, $a/5$, $a/7$, $a/8$, $a/9$, $a/11$, $a/12$, $a/13$, $a/16$.

4. Die aus Tab. 6 Spalte III *berechneten* und in Tab. 7 zusammengestellten Zeemantypen sind in *Dezimalbruchform* in Tab. 4 jeweils unter den *beobachteten* Typen in *Kursivschrift* angegeben; daraus geht die durchgehende Übereinstimmung mit der Beobachtung schlagend hervor. Eine Schwankung des Wertes von

$$a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c}$$

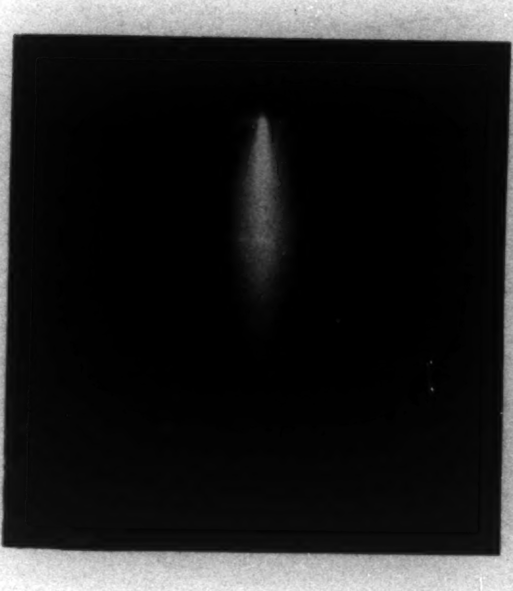
besteht nicht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Landésche Theorie („rationale g-Summen") exakt bestätigt wird, und daß *über deren Voraussagen hinaus* auch die g-Werte der einzelnen Terme selbst sich mit großer Wahrscheinlichkeit als *rational* ergeben. Sie sind im vorliegenden Falle der Terme $1\,s_i$ und $2\,p_i$ des Neons durch die Termbrüche in Tab. 6, Spalte III, gegeben und lassen sich sämtlich auf den Rungeschen Nenner 30 bringen, woraus sich das einfache und durchsichtige Typenschema der Tab. 7 ergibt. Ob die g-Werte der s_i und p_i von *höherer* Laufzahl n entsprechend der Prestonschen Regel *dieselben* sind, wie die der Grundterme $1\,s_i$ und $2\,p_i$, ist damit noch nicht entschieden und bedarf experimenteller Prüfung.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Jahr 1924 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Das für die Untersuchung erforderliche Neongas wurde von Lindes Gesellschaft für Eismaschinen, Abteilung für Gasverflüssigung in Höllriegelskreuth dem Verf. schenkweise zur Verfügung gestellt. Für diese Gabe, die ein ausgiebiges Experimentieren mit dem wertvollen Gase möglich machte, spricht Verf. auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank aus.

Bei der Arbeit hatte sich Verf. des unermüdlichen Interesses von Hrn. Präsident Paschen zu erfreuen und durfte sich aller reichen Hilfsmittel des ausgezeichneten Tübinger Institutes bedienen. Hierfür erlaubt sich der Verf. seinem ehemaligen hochverehrten Lehrer, Hrn. Präsident Paschen, auch an dieser Stelle den tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 31. Oktober 1924.)



W. Wien.

3. Es kommen von Rungeschen Nennern vor:

$a/30$; $a/15$ $a/10$, $a/6$, $a/3$, $a/2$ $a/1$.

Von den in den früheren Untersuchungen angegebenen Rungeschen Nennern sind *nicht* reell:

$a/4$, $a/5$, $a/7$, $a/8$, $a/9$, $a/11$, $a/12$, $a/13$, $a/16$.

4. Die aus Tab. 6 Spalte III *berechneten* und in Tab. 7 zusammengestellten Zeemantypen sind in *Dezimalbruchform* in Tab. 4 jeweils unter den *beobachteten* Typen in *Kursivschrift* angegeben; daraus geht die durchgehende Übereinstimmung mit der Beobachtung schlagend hervor. Eine Schwankung des Wertes von

$$a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c}$$

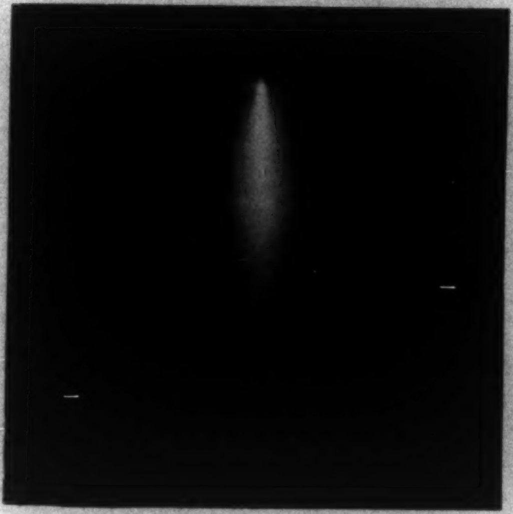
besteht nicht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Landésche Theorie („rationale g-Summen“) exakt bestätigt wird, und daß *über deren Voraussagen hinaus* auch die g-Werte der einzelnen Terme selbst sich mit großer Wahrscheinlichkeit als *rational* ergeben. Sie sind im vorliegenden Falle der Terme 1 s_i und 2 p_i des Neons durch die Termbrüche in Tab. 6, Spalte III, gegeben und lassen sich sämtlich auf den Rungeschen Nenner 30 bringen, woraus sich das einfache und durchsichtige Typenschema der Tab. 7 ergibt. Ob die g-Werte der s_i und p_i von *höherer* Laufzahl n entsprechend der Prestonschen Regel *dieselben* sind, wie die der Grundterme 1 s_i und 2 p_i, ist damit noch nicht entschieden und bedarf experimenteller Prüfung.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Jahr 1924 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Das für die Untersuchung erforderliche Neongas wurde von Lindes Gesellschaft für Eismaschinen, Abteilung für Gasverflüssigung in Höllriegelskreuth dem Verf. schenkweise zur Verfügung gestellt. Für diese Gabe, die ein ausgiebiges Experimentieren mit dem wertvollen Gase möglich machte, spricht Verf. auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank aus.

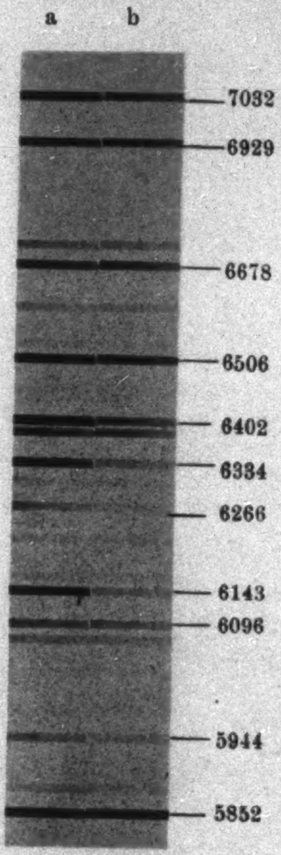
Bei der Arbeit hatte sich Verf. des unermüdlichen Interesses von Hrn. Präsident Paschen zu erfreuen und durfte sich aller reichen Hilfsmittel des ausgezeichneten Tübinger Institutes bedienen. Hierfür erlaubt sich der Verf. seinem ehemaligen hochverehrten Lehrer, Hrn. Präsident Paschen, auch an dieser Stelle den tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 31. Oktober 1924.)



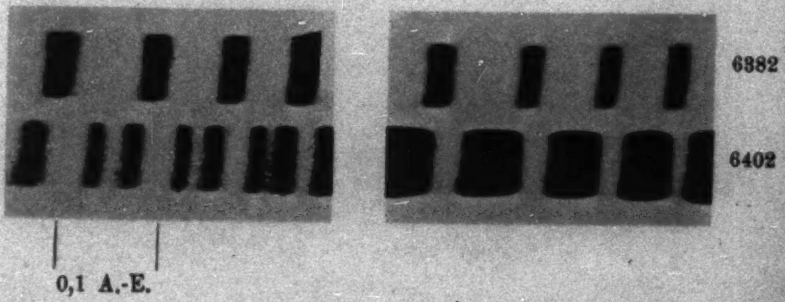
W. Wien.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY


a
b
7032
6929
6678
6506
6402
6334
6266
6143
6096
5944
5852

a ohne Absorption.

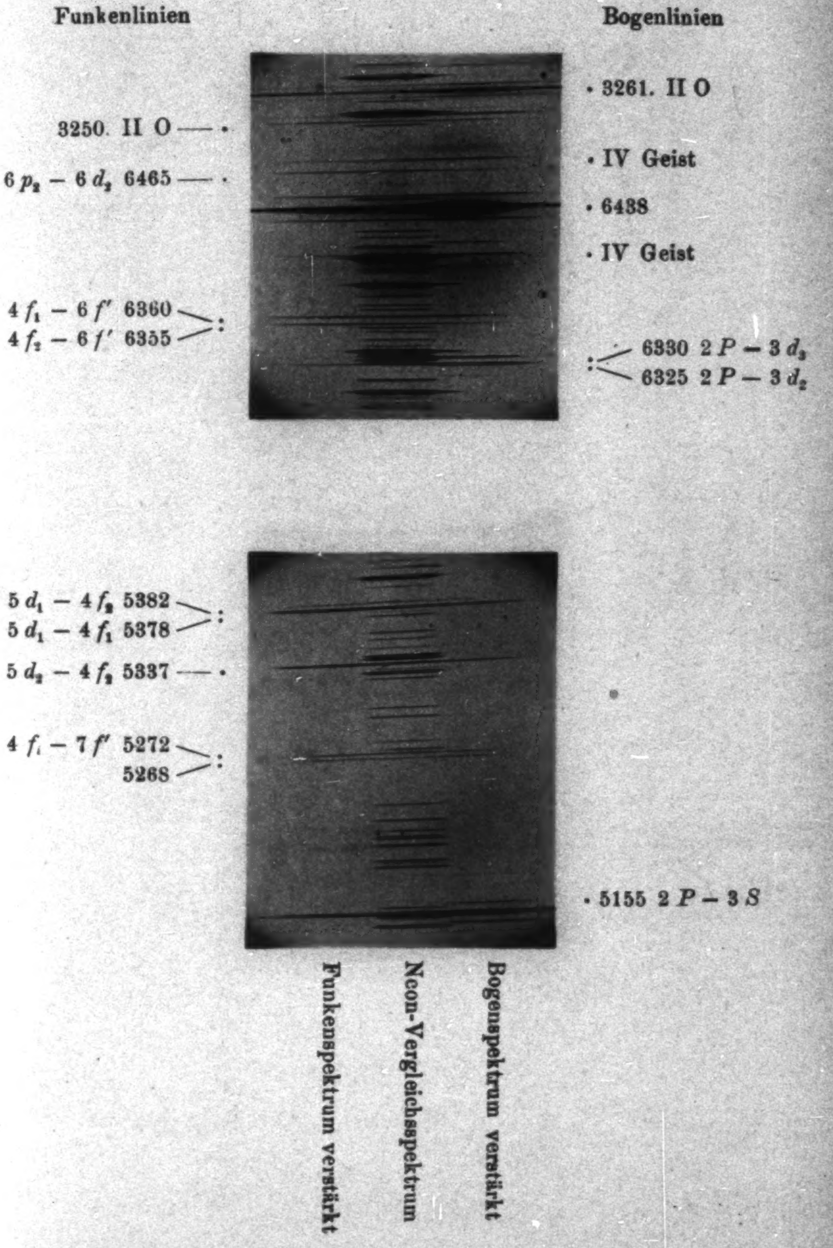
b mit Absorption.


6382
6402
0,1 A.-E.

K. W. Meissner.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Cadmium.


Funkenlinien
Bogenlinien
3261. II O
3250. II O
IV Geist
$6\,p_2 - 6\,d_2$ 6465
6438
IV Geist
$4\,f_1 - 6\,f'$ 6360
$4\,f_2 - 6\,f'$ 6355
6330 $2\,P - 3\,d_3$
6325 $2\,P - 3\,d_2$
$5\,d_1 - 4\,f_2$ 5382
$5\,d_1 - 4\,f_1$ 5378
$5\,d_2 - 4\,f_2$ 5337
$4\,f_1 - 7\,f'$ 5272
5268
5155 $2\,P - 3\,S$
Funkenspektrum verstärkt
Neon-Vergleichsspektrum
Bogenspektrum verstärkt

G. v. Salis.

OBERLIN
COLLEGE

Alle Figuren sind etwa 9fach vergrössert

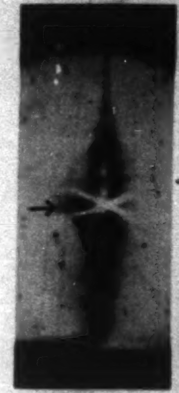


Fig. 17.
Silber

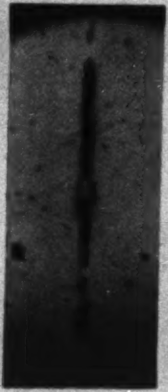


Fig. 18.
Silber

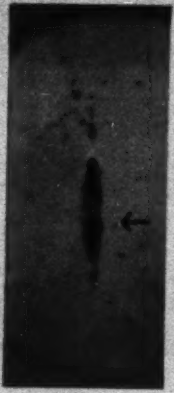


Fig. 19.
Kupfer

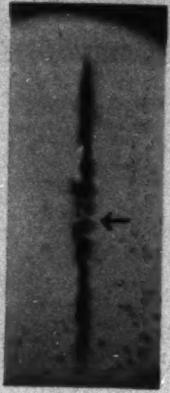


Fig. 20.
Gold

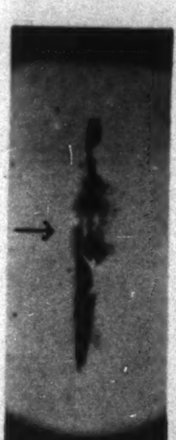


Fig. 28a.
Nickel
200000 Gauss$\cdot$cm^{-1}

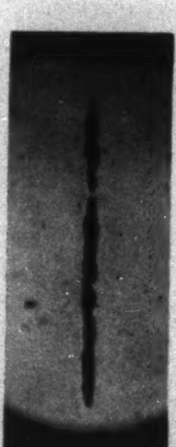


Fig. 28b.
Nickel
ohne Feld

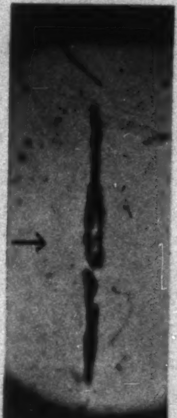


Fig. 28 c.
Silber
200000 Gauss$\cdot$cm^{-1}

W. Gerlach.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Alle Figuren sind etwa 9fach vergrössert

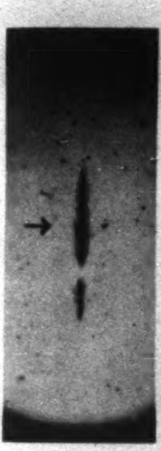


Fig. 21.
Zinn

Fig. 23.
Blei
200000 Gauss·cm^{-1}

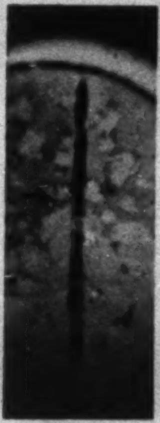


Fig. 24.
Antimon
200000 Gauss·cm^{-1}

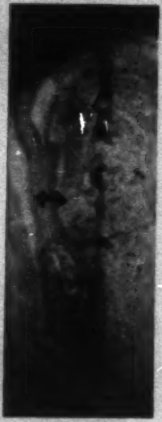


Fig. 29.
Eisen
200000 Gauss·cm^{-1}

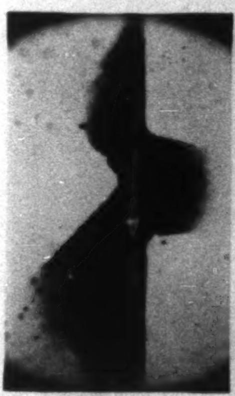


Fig. 22.
Zinn
Dampfstrahl

Fig. 25.
Wismut
mit Feld

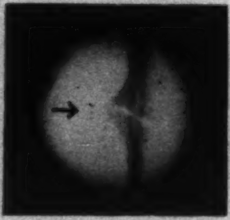


Fig. 26
Wismut
mit Feld

W. Gerlach.

1925. № 4.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

1. *Über Messungen im Millikankondensator;*
von Yü Chen Yang.

A. Die „Beweglichkeit“ der Teilchen.

§ 1.

Bei der langsamen Bewegung der kleinen Partikeln, die in den Millikan-Ehrenhaftschen Versuchen zur Bestimmung der Elektronenladung verwendet werden, wird bekanntlich die Gültigkeit der Gleichung

$$v = B \cdot K \tag{1}$$

vorausgesetzt, wobei B die „Beweglichkeit“ des Teilchens und v dessen konstante Geschwindigkeit unter dem Einflusse der treibenden Kraft K bedeutet. Diese Proportionalität zwischen Kraft und Geschwindigkeit ist für kleine Geschwindigkeiten von einigen 10^{-2} cm/sec, die den Partikeln bei solchen Versuchen maximal erteilt werden, von Ehrenhaft und Konstantinowsky[1]) geprüft und bestätigt gefunden worden. Die Prüfung ist aber auch für größere Geschwindigkeiten von Wichtigkeit, besonders deswegen, weil in der Theorie der Brownschen Bewegung diese Gleichung ebenfalls vorausgesetzt wird, trotzdem z. B. ein Partikel von $5 \cdot 10^{-6}$ cm Radius und von der Dichte 5 nach dem Äquipartitionssatz eine Geschwindigkeit von etwa 7 cm/sec bei 20° C hat. Eine geeignete Methode, um zu entscheiden, ob Proportionalität zwischen K und v auch noch bei diesen größeren Geschwindigkeiten besteht, und um die obere Grenzgeschwindigkeit festzulegen, bis zu der die Gleichung (1) gültig ist, besteht wohl darin, die Partikeln in einem elektrischen Wechselfeld von variabler Spannung hin und her schwingen zu lassen und die Abhängigkeit der Amplitude von der Spannung zu messen.

---

1) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 63. S. 773, 782. 1920.

Bei einer *gleichförmigen* Bewegung des Teilchens längs einer Geraden hätte man nämlich zur Geschwindigkeitsbestimmung eine Zeitmessung auszuführen, die nur dann genau wird, wenn die Stoppfehler klein sind gegen die zu messende Zeit. Bei der Messung großer Geschwindigkeiten muß also auch die Strecke, die das Partikel während der Messung durchläuft, groß sein. Diese Strecke kann aber nicht beliebig vergrößert werden, weil der Abstand der Platten des Kondensators, in dem die Versuche ausgeführt werden, nicht zu groß gewählt werden darf, wenn das elektrische Feld darin homogen sein soll. Bei der *oszillierenden* Bewegung dagegen mißt man zur Bestimmung der Geschwindigkeit die Größe der Schwingungsamplitude des Teilchens. Dieses kann sehr genau ausgeführt werden, weil die Geschwindigkeit des Partikels in den Endpunkten gleich Null ist, so daß diese Punkte besonders deutlich sichtbar sind. Derartige Versuche, an oszillierenden, also ungleichförmig bewegten Partikeln die Gültigkeitsgrenzen der Gleichung (1) zu bestimmen, sind ferner deswegen von besonderem Interesse, weil bei der Brownschen Bewegung in der Hauptsache ungleichförmige Geschwindigkeiten vorkommen.

Als erste haben wohl Cotton und Mouton[1]) im Jahre 1906 die oszillierende Bewegung ultramikroskopischer Teilchen im elektrischen Wechselfeld an den Silberpartikeln eines Bredigschen Ag-Hydrosols beobachtet. In Gasen wurden derartige Versuche im Jahre 1917 gleichzeitig von Frl. Snethlage[2]) und von Shewhart[3]) ausgeführt. Erstere gelangte aber zu keinen positiven Schlüssen, und die Versuche des Letztgenannten waren, wie weitere Experimente von Abbott[4]) an der gleichen Apparatur ergaben, durch Luftströmungen verfälscht. Shewhart und Abbott ließen bei ihren Versuchen die Teilchen (Wassertröpfchen und Lykopodiumsporen) in einem Kondensator fallen, an dessen vertikal aufgestellten Platten das Wechselfeld angelegt wurde. Die Bahnen der Teilchen wurden photographiert und ergaben sich insbesondere bei der verbesserten Abbottschen Anordnung als rein sinusförmig, woraus Abbott den Schluß

---

1) A. Cotton u. H. Mouton, Journ. chim. phys. 4. S. 365. 1906.

2) A. Snethlage, Proc. Amst. Acad. 19. S. 1006. 1917.

3) W. A. Shewhart, Phys. Rev. 9. S. 425. 1917.

4) R. B. Abbott, Phys. Rev. 11. 381. 1918.

zog, daß die Gleichung (1) noch bei Maximalgeschwindigkeiten von 10 bis 75 cm/sec Gültigkeit hat. Da er aber bei seinen Versuchen nicht dasselbe Teilchen bei verschiedenen Feldstärken schwingen ließ, so dürften seine Experimente zur exakten Entscheidung der Frage nicht geeignet sein.

Eine eingehendere Kritik hat **Weyssenhoff**[1]) an diesen Versuchen geübt, wobei er auch zu dem Schlusse kommt, daß die **Abbott**schen Resultate nur bedingtes Zutrauen verdienen. Endlich hat noch **Fürth**[2]) Versuche mit im Wechselfeld schwingenden Partikeln unternommen, aber auch seine Ergebnisse weisen keine große Genauigkeit auf. Infolgedessen war es das eine Ziel der vorliegenden Arbeit, mit rasch oszillierenden Partikeln die Gleichung (1) bei möglichst großen Geschwindigkeiten zu prüfen, wobei die Messungen so exakt ausgeführt werden sollten, daß sich schon Abweichungen von nur wenigen Promillen nachweisen lassen mußten.

§ 2. Theorie.

Die Bewegungsgleichung für eine Kugel (Radius = a), die in einer *inkompressibeln* Flüssigkeit (Koeffizient der inneren Reibung = μ) auf einer geraden Linie kleine Pendelschwingungen (Frequenz = ω, Dauer einer Periode = $2\pi/\omega$) ausführt, lautet bei Vernachlässigung der Gleitung[3]):

$$\text{(2)}\quad \text{Kraft} = \left\{M + M'\left(\frac{1}{2} + \frac{9}{4\,a\,S}\right)\right\}\frac{d\,v}{d\,t} + \left(6\,\pi\,\mu\,a + M'\,\frac{9\,\omega}{4\,a\,S}\right)v\,.$$

Hierin bedeutet v die Geschwindigkeit, M die Masse der Kugel, M' die Masse der verdrängten Flüssigkeit, t die Zeit und $S = \sqrt{\frac{\omega\,\sigma}{2\,\mu}}$ (σ = Dichte der Flüssigkeit).

In der Gleichung (2) kann man den Faktor von $d\,v/d\,t$ als „scheinbare“ oder hydrodynamische Masse m der Kugel, den Faktor von v als ihren Widerstandskoeffizienten w auffassen. Es ist dann $w = \frac{1}{b}$, wobei b die Beweglichkeit des

---

[1]) J. **Weyssenhoff**, Ann. d. Phys. 62. S. 1. 1920; vgl. S. 34.

[2]) R. **Fürth**, Ann. d. Phys. 63. S. 521. 1920.

[3]) G. G. **Stokes**, Cambr. Trans. 9. S. 8. 1851; vgl. auch H. **Lamb**, Lehrb. d. Hydrodynamik, deutsch von S. **Friedel**. Teubner, Leipzig 1907, S. 726 und J. **Weyssenhoff**, Ann. d. Phys. 62. S. 1, § 9. 1920.

Teilchens bei der oszillierenden Bewegung bedeuten soll, zum Unterschiede von der Beweglichkeit B bei der gleichförmigen geradlinigen Bewegung. Man sieht aus Gleichung (2), daß bei einer solchen oszillierenden Bewegung zur Masse $M + \frac{1}{2} M'$, die im Falle einer reibungslosen Flüssigkeit die wirksame „scheinbare" Masse darstellt, noch das Glied $M' \frac{9}{4 a S}$, und zum Widerstandskoeffizienten bei gleichförmiger Bewegung $(6 \pi \mu a)$ noch das Glied $M' \frac{9 \omega}{4 a S}$ als Summand hinzukommt.

Bei unseren Versuchen war der Größenordnung nach $a = 1 \cdot 10^{-4}$ cm, $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}$, $\omega = 314$ und $\mu = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, also wird der Zahlenwert von $\frac{9}{4 a S} = 7{,}6 \cdot 10^{2}$. Da die Dichte der verwendeten Partikeln der Größenordnung nach 5 war, so ist zwar die Teilchenmasse M etwa $5 \cdot 10^{3}$mal größer als die Masse M' der verdrängten Flüssigkeit (Luft), aber die letztere fällt doch wegen des Gliedes $M' \frac{9}{4 a S}$ ins Gewicht. So wird z. B. bei Annahme der obigen Zahlenwerte die Teilchenmasse M um etwa 15 Proz. vergrößert. Ferner ist $6 \pi \mu a$ ungefähr gleich $3{,}4 \cdot 10^{-7}$, $M' \frac{9 \omega}{4 a S}$ ungefähr gleich $9{,}5 \cdot 10^{-10}$, sodaß der Widerstandskoeffizient um etwa 0,3 Proz. gegenüber dem bei gleichförmiger Bewegung vergrößert wird.

Wird ein Teilchen im Millikankondensator ausgeschwebt, und überlagert man dann dem konstanten elektrischen Felde eine rein sinusförmige Wechselspannung $E \sin \omega t$, so ist das elektrische Wechselfeld im Kondensator in jedem Moment gegeben durch $\frac{E}{d} \sin \omega t$, falls man unter d den Plattenabstand versteht. Hat dabei das Teilchen die Ladung e, so wirkt auf dasselbe die ponderomotorische Kraft $e \frac{E}{d} \sin \omega t$, und aus der Gleichung (2) wird:

$$\left\{M + M' \left(\frac{1}{2} + \frac{9}{4 a S}\right)\right\} \frac{d v}{d t} + \left(6 \pi \mu a + M' \frac{9 \omega}{4 a S}\right) v = \frac{e E}{d} \sin \omega t.$$

Führt man jetzt die scheinbare, hydrodynamische Masse m und die Beweglichkeit des Teilchens b ein, und setzt man ferner $v = \frac{d x}{d}$ so wird

(3)
$$m \frac{d^2 x}{d t^2} + \frac{1}{b} \frac{d x}{d t} = \frac{e E}{d} \sin \omega t.$$

Hierbei bedeutet x die Ortskoordinate und E die maximale Amplitude der Wechselspannung.

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

(4)
$$x = -\frac{e E}{d m \omega \sqrt{\omega^2 + \frac{1}{b^2 m^2}}} \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

oder:

(4a)
$$x = \frac{e E}{d m \omega \sqrt{\omega^2 + \frac{1}{b^2 m^2}}} \cdot \sin(\omega t + \varphi + \pi).$$

Wie man sieht, besteht eine Phasenverschiebung zwischen der Bewegung x und der angelegten Wechselspannung $E \sin \omega t$. Diese Phasenverschiebung ist gegeben durch die Phasenkonstante $(\varphi + \pi)$, wobei

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{b m \omega}.$$

Die Gleichung (4) oder (4a) stellt eine sinusförmige Schwingung des Teilchens dar, deren Amplitude A den Wert hat:

(5)
$$A = \frac{e E}{d m \omega \sqrt{\omega^2 + \frac{1}{b^2 m^2}}}.$$

Die Geschwindigkeit v des Teilchens in jedem Moment der Bewegung ist gegeben durch:

(6)
$$v = \frac{d x}{d t} = -\frac{e E}{d m \sqrt{\omega^2 + \frac{1}{b^2 m^2}}} \cdot \cos(\omega t + \varphi).$$

Hieraus ergibt sich die maximale Geschwindigkeit v_m des Teilchens zu:

(7)
$$v_m = \frac{e E}{d m \sqrt{\omega^2 + \frac{1}{b^2 m^2}}}$$

oder wegen Gleichung (5):

(8)
$$v_m = \omega \cdot A.$$

Den Mittelwert des absoluten Betrages der Geschwindigkeit findet man als:

(9)
$$|\bar{v}| = v_m \cdot \frac{2}{\pi}.$$

Aus den oben angeführten Zahlenwerten folgt

$$\frac{1}{b^2 m^2} = 2 \cdot 10^8,$$

es ist also $\omega^2 = 9 \cdot 10^4$ hiergegen mit einer Genauigkeit von 0,05 Proz. zu vernachlässigen. Führt man diese Vernachlässigung ein, so wird aus Gleichung (5):

$$A = \frac{e E b}{d \omega} \tag{5a}$$

und aus Gleichung (7):

$$v_m = \frac{e E b}{d}. \tag{7a}$$

Beträgt die am Elektrometer abgelesene Effektivspannung V Volt, so ist, in Volt ausgedrückt, der Scheitelwert der Wechselspannung:

$$E = \sqrt{2} \cdot V$$

oder in elektrostatischen Einheiten:

$$E = \sqrt{2}\, \frac{V}{300}.$$

Hiermit wird dann aus Gleichung (5a):

$$A = \frac{\sqrt{2}\, e V b}{300\, d\, \omega} \tag{5b}$$

oder:

$$b = \frac{A}{V} \cdot \frac{300\, d\, \omega}{\sqrt{2}\, e}. \tag{10}$$

Da auf der rechten Seite von Gleichung (10) nur experimentell bestimmbare Größen stehen, so läßt sich die Beweglichkeit b des Teilchens angeben. Eine einfache Methode zur Prüfung der Gleichung ist folgende. Wir hatten gesetzt:

$$\frac{1}{b} = 6 \pi \mu a + M' \frac{9 \omega \sqrt{2 \mu}}{4 a \sqrt{\omega \sigma}}.$$

Hieraus ersieht man, daß für dasselbe Teilchen bei konstanter Frequenz ω:

$$b = \text{konst.}$$

ist.

Andererseits ist aber auch bei konstanter Frequenz und bei konstanter Ladung e des Teilchens der Faktor

$$\frac{300\, d\, \omega}{\sqrt{2}\, e} = \text{konst.},$$

sodaß sich aus der Gleichung (10) ergibt:

$$\frac{A}{V} = \text{konst.} \tag{11}$$

Es muß also das Verhältnis der Schwingungsamplitude des Teilchens zu der an den Kondensator angelegten effektiven Wechselspannung konstant, d. h. unabhängig von der Größe der Wechselspannung sein, eine Beziehung, die sich leicht experimentell prüfen läßt. Voraussetzung ist dabei, daß die Ladung e und die Frequenz ω unverändert bleiben.

Die Beziehung (11) gilt so lange, als Gleichung (1) $v = B \cdot K$ richtig ist, d. h. solange die Geschwindigkeit nicht so groß wird, daß für die Reibungskräfte Glieder mit v^2 in Betracht kommen. Daher kann man die Gleichung (11) benutzen, um zu prüfen, bis zu welchem Höchstwert der Geschwindigkeit die Beziehung $v = B \cdot K$ richtig ist.

Eine andere Möglichkeit, die Gleichung (10) experimentell zu prüfen, erhält man, wenn man die *Ladung* e des Teilchens *verändert* und die Wechselspannung V konstant hält.

Die relativen Werte der Ladungen, die ein Partikel dabei nacheinander annimmt, kann man durch Ausschweben des Teilchens bestimmen. Ist P das am Voltmeter ablesbare Halte- oder Schwebepotential in Volt, so gilt unter Vernachlässigung des Auftriebes:

$$e \cdot \frac{P}{300\,d} = M g. \tag{12}$$

Aus (10) und (12) folgt, daß nun

$$A \cdot P = \frac{b\,V M g \sqrt{2}}{\omega} = \text{konst.} \tag{13}$$

sein muß, solange man ein und dasselbe Teilchen beobachtet und die Wechselspannung sowie die Frequenz nicht verändert.

§ 3. Versuchsanordnung.

Die benutzte Versuchsanordnung ist schon öfters beschrieben worden.[1] Wir wollen daher nur einzelne Teile derselben, die wesentliche, für unsere Zwecke notwendige Verbesserungen aufweisen, ausführlicher besprechen.

---

[1] Vgl. z. B. E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**. S. 177. 1914.

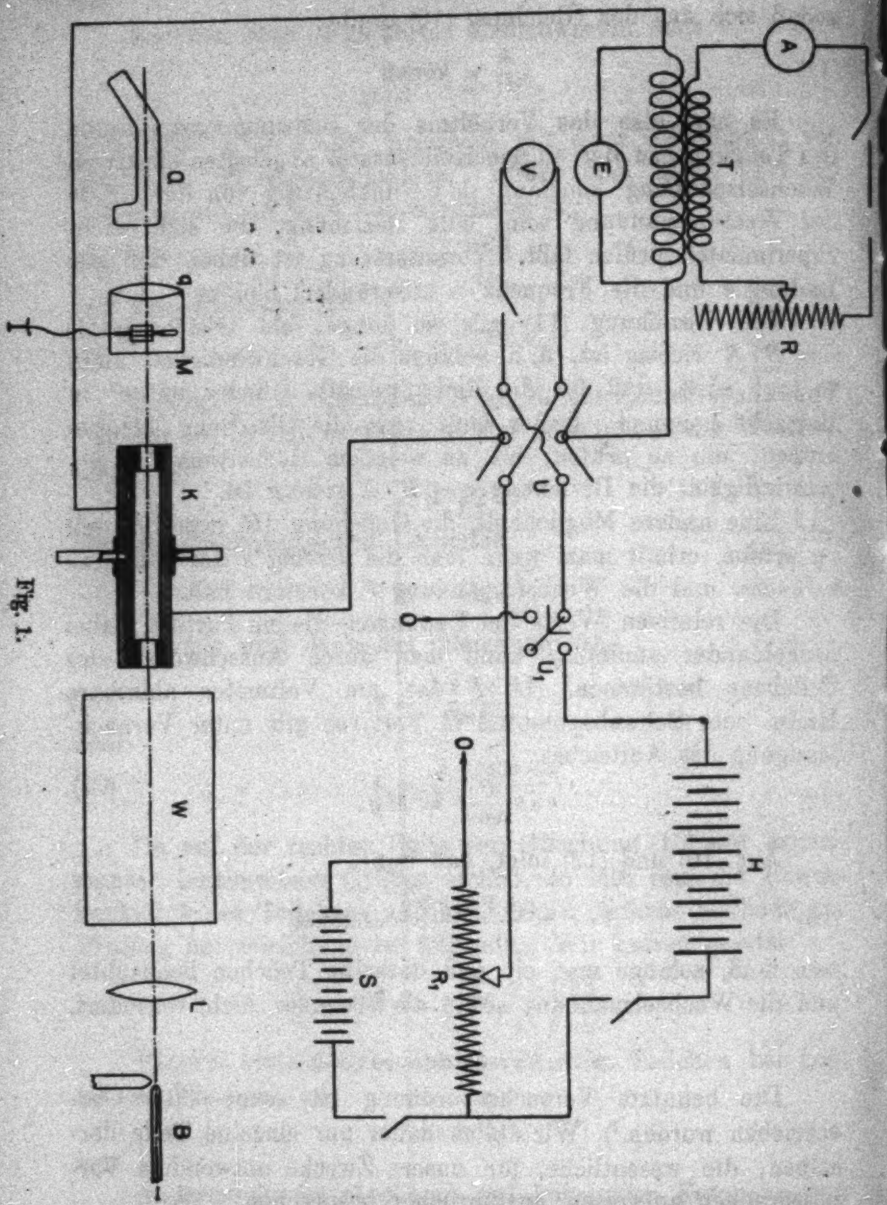
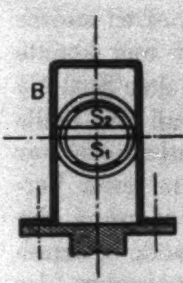

A
T
E
V
R
a
b
M
K
U
U₁
0
H
W
0
R₁
S
L
B

Fig. 1.

Eine Skizze der Versuchsanordnung samt Schaltungsschema ist in Fig. 1 dargestellt. *K* ist der **Millikansche** Kondensator; er hatte kreisförmige Platten, die luftdicht in einem Ebonitrahmen eingekittet waren (innerer freier Durchmesser der Platten = 90 mm, Abstand d = 15 mm) und war mit einer Einrichtung zum Auspumpen und Einlassen der Luft und zum pneumatischen Zentrieren der Teilchen versehen.[1]) Die zu untersuchenden Partikeln wurden lichtelektrisch (also positiv) aufgeladen mit Hilfe der Quarzquecksilberlampe Q, deren Licht, bevor es in den Kondensator gelangte, noch die Quarzkondensorlinse q und den Momentverschluß M passieren mußte. Die Teilchen wurden durch ein kurzbrennweitiges Fernrohr (Vergrößerung etwa zwölffach linear) beobachtet. Zur Messung der Fallzeiten diente eine gute Stoppuhr oder ein Chronograph von **Favarger** (Neuchâtel), wenn es auf größere



Schnitt α—β
Fig. 2.

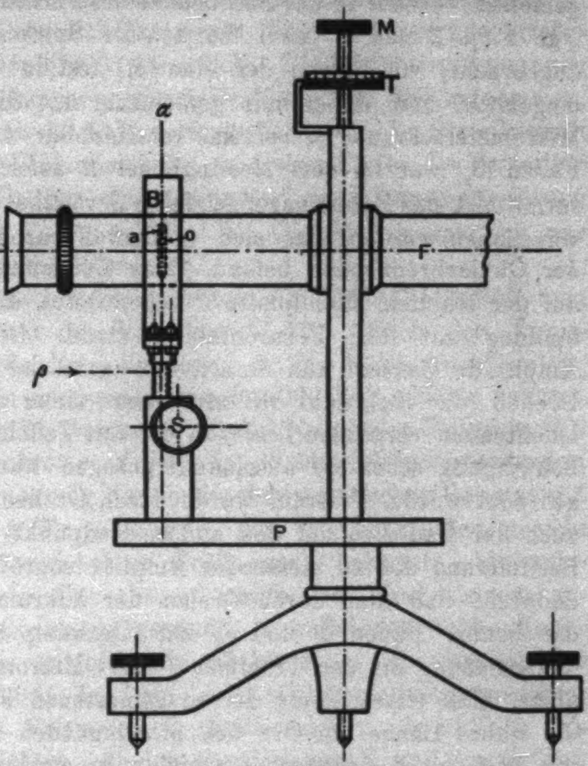


Fig. 3.

---

1) **R. Bär** u. **F. Luchsinger**, Phys. Zeitschr. **22**. S. 225. 1921.

Genauigkeit ankam. Eine beleuchtete Millimeterskala wurde so in das Fernrohr reflektiert, daß sie gleichzeitig mit dem Teilchen scharf erschien.[1])

Die Amplitude der Schwingungen, die die Teilchen im Wechselfelde ausführten, konnte folgendermaßen sehr genau gemessen werden: In der Brennebene des Fernrohrokulars waren (vgl. Figg. 2 und 3) zwei horizontale Spinnfäden S_1 und S_2 angebracht, von denen der eine (S_1) fest in das Fernrohr F eingekittet und daher nur gemeinsam mit diesem durch die Mikrometerschraube M vertikal verschiebbar war. Der andere Faden (S_2) war an dem Messingbügel B befestigt und konnte vermittelst des Zahnstangengetriebes S vertikal in dem Spalte a verschoben werden, der sich in dem Fernrohr an der Stelle der Okularbrennebene befand. Das Zahnstangengetriebe war auf der stabilen Metallplatte P verschraubt, die in fester Verbindung mit dem Fernrohrstativ stand. Die Messung der Amplitude geschah nun derart, daß zuerst der Faden S_1 durch Drehen der Schraube M mit dem einen Endpunkte der leuchtenden vertikalen Linie, in die das Teilchen während der Schwingung scheinbar auseinandergezogen war, zur Deckung gebracht wurde. Hierauf wurde durch Drehen der Schraube S auch der Faden S_2 auf den andern Endpunkt eingestellt. Die Bestimmung der zu messenden Amplitudengröße erfolgte dann dadurch, daß man durch Drehen der Mikrometerschraube M die beiden Fäden S_1 und S_2 zur Deckung brachte und die Verschiebung an der Trommel T der Mikrometerschraube M ablas. Die Umrechnung der so gemessenen Fädendistanz auf die wahre Länge am Ort des schwingenden Partikels wurde mit Hilfe eines Zeissschen Objektmikrometers vorgenommen. Es wurde gefunden:

176,1 Skalenteile Ablesung an der Trommel T entsprechen 1 mm in Wirklichkeit.

Jede solche Messung der Amplitudengröße wurde einige Male wiederholt und ergab — wie aus den in § 4 mitgeteilten Versuchsresultaten (Tab. 2) ersichtlich ist — immer bis auf wenige Promille denselben Wert. Diese Genauigkeit war nur

---

1) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. 45. S. 179. 1914.

dadurch erreichbar, daß das zu untersuchende Teilchen zuerst vor der Messung durch Anlegen einer passenden Gleichstromspannung an die Kondensatorplatten exakt ausgeschwebt wurde; darauf überlagerte man dem konstanten elektrischen Felde die Wechselstromspannung, so daß nun das Teilchen seine Schwingungen um eine *unveränderliche* Ruhelage ausführte.

Die elektrische Schaltung, die diese Überlagerung ermöglichte, ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Die Gleichstromspannung wurde einer Hochspannungsbatterie H von 960 Volt entnommen, die in Stufen von 50 Volt veränderlich war. In Serie hiermit befand sich der Widerstand R_1, an dessen Enden die Batterie S (70 Volt) lag. So war eine kontinuierliche Spannungsänderung von 0 bis 1030 Volt möglich. Die Gleichstromspannung war an dem Voltmeter V abzulesen.

Als Wechselstromquelle diente die städtische Lichtleitung von 110 Volt und der Periodenzahl 50. Durch den Transformator T wurde diese Spannung in die Höhe transformiert, und zwar wurden Spannungen bis zu 6000 Volt effektiv benutzt. Die Regulierung der Spannung geschah durch den Widerstand R im Primärstromkreis; A ist ein Wechselstromamperemeter. Zur Spannungsmessung diente ein elektrostatisches Voltmeter E von Günther & Tegetmeyer, das folgendermaßen geeicht wurde: Durch zwei, ihrer Größe nach bekannte, hintereinander geschaltete Kapazitäten wurde ein Wechselstrom genügend hoher Spannung gesandt. Parallel den *beiden* Kapazitäten lag das zu eichende Elektrometer E; parallel der größeren Kapazität lag ein mit Gleichspannung geeichtes elektrostatisches Voltmeter E_1 (Meßbereich 0—1000 Volt). Es ist dann ein Leichtes, aus den Angaben von E_1 und den Größen der Kapazitäten die Ausschläge des Voltmeters E in effektiven Volt zu eichen.

Um die Wechselspannung an die Kondensatorplatten anlegen zu können, ohne die Gleichstromspannung ausschalten zu müssen, war die Sekundärspule des Transformators T in den Gleichstromkreis gelegt. Bei eingeschalteter Wechselspannung lag also an den Kondensatorplatten die Spannung $E_g + E \sin \omega t$ (E_g = Gleichstromspannung, E = Amplitude der Wechselspannung). Hatte das zu untersuchende Teilchen die Ladung e und die Masse M, so war E_g so zu wählen, daß $e E_g = M g$ war (g Erdbeschleunigung), d. h. das Teilchen wurde ausgeschwebt. Dann wirkte auf das Partikel nur noch die Kraft $e \frac{E}{d} \sin \omega t$, unter deren Wirkung es die in § 2 diskutierte Bewegung ausführte.

In der Fig. 1 ist U_1 ein Schalter, um die Gleichstromspannung abzuschalten, U ein Umschalter, um das Feld im Kondensator K kommutieren zu können. Als Lichtquelle zur Beleuchtung der Partikel diente die Bogenlampe B; L ist eine Linse, W ein Trog, gefüllt mit verdünnter wässeriger $CuSO_4$-Lösung, zur Absorption der Wärmestrahlung.

Was schließlich das Teilchenmaterial betrifft, so wurden Se-, Pt-, Ag- und Cu-Partikel untersucht. Die Selenteilchen wurden durch Verdampfen, alle übrigen durch Zerstäuben im Wechselstromfunken in sorgfältig getrockneter Luft erzeugt und beobachtet.

§ 4. Versuchsresultate.

Wir geben zuerst die Versuchsresultate an denjenigen Partikeln wieder — es wurden hierzu Ag-Teilchen verwendet —, bei denen die Amplitude der Wechselspannung bei konstanter Teilchenladung geändert wurde. Dann muß nach Gleichung (11) $A/V =$ konst. sein. In der folgenden Tab. 1 steht in der ersten Kolonne die Teilchennummer, in der zweiten die an den Millikankondensator angelegte Effektivspannung in Volt, in der dritten der *doppelte* Betrag $2A$ der zugehörigen Amplitude in Zentimetern (da dieser direkt gemessen wird) und in der vierten Kolonne das Verhältnis $2 \cdot A/V$. Die Teilchen sind nach wachsenden Radien geordnet. Die Radien wurden durch nicht sehr genaue Messung der Fallgeschwindigkeit mit der Stoppuhr unter Zugrundelegung des Stokes-Cunninghamschen Fallgesetzes ($A = 0{,}815$) bestimmt; sie sind in der fünften Kolonne, in Zentimetern gemessen, eingetragen. Die sechste Kolonne endlich enthält die nach Gleichung (8) berechnete maximale Geschwindigkeit v_m, die das Teilchen während der Schwingungen hatte. Diese letzten Zahlen geben eine Vorstellung von dem der Messung zugänglichen Geschwindigkeitsbereich, innerhalb dessen die Beziehung (1) $v = B \cdot K$ geprüft wurde.

Tabelle 1.

Nr.	V Volt	$2A \cdot 10^2$ cm	$2A/V \cdot 10^5$	$a \cdot 10^5$ cm	v_m cm sec^{-1}
47 Ag	2000	2,249	1,125	6,4	3,533
	3000	3,385	1,128		5,316
	4000	4,515	1,129		7,090
	5000	5,595	1,119		8,786
83 Ag	1000	1,850	1,850	8,9	2,905
	2000	3,705	1,853		5,818
	3000	5,544	1,848		8,704
	4000	7,412	1,853		11,64
	5000	9,263	1,853		14,54
79 Ag	1000	1,207	1,207	9,5	1,897
	2000	2,412	1,206		3,787
	3000	3,611	1,204		5,671
	4000	4,820	1,205		7,567
	5000	6,040	1,208		9,488
46 Ag	2000	2,330	1,165	10,1	3,658
	3000	3,484	1,161		5,470
	4000	4,682	1,171		7,351
	5000	5,860	1,172		9,200
49 Ag	3000	1,426	0,475	10,1	2,239
	4000	1,891	0,473		2,970
	5000	2,363	0,473		3,711
48 Ag	1000	1,788	1,788	10,2	2,807
	2000	3,580	1,790		5,621
	3000	5,360	1,787		8,415
	4000	7,150	1,788		11,23
	5000	8,925	1,785		14,01
81 Ag	1000	1,448	1,448	10,2	2,273
	2000	2,885	1,443		4,531
	3000	4,333	1,444		6,804
	4000	5,775	1,444		9,068
	5000	7,217	1,443		11,33
82 Ag	1000	1,825	1,825	10,8	2,867
	2000	3,645	1,823		5,724
	3000	5,465	1,822		8,582
	4000	7,300	1,825		11,46
	5000	9,126	1,825		14,33
80 Ag	1000	1,797	1,797	11,1	2,823
	3000	5,415	1,805		8,503
	5000	9,020	1,804		14,16
58 Ag	1000	2,507	2,507	11,7	3,938
	2000	5,005	2,503		7,859
	3000	7,520	2,507		11,81
	4000	10,030	2,508		15,75
	5000	12,500	2,500		19,63

Man entnimmt aus der Tab. 1, daß innerhalb der Fehlergrenze, welche bei den einzelnen Partikeln von $\pm 0{,}0004 \cdot 10^{-3}$ bis $\pm 0{,}003 \cdot 10^{-3}$ schwankt und im Mittel etwa $\pm 0{,}001 \cdot 10^{-3}$ beträgt, die Größe $2A/V$ konstant ist, wie es Gleichung (11) verlangt. Jede Amplitudenbestimmung, wie sie in Tab. 1 eingetragen wurde, ist das Mittel aus fünf Einzelmessungen. Über die Größe der Abweichungen dieser Einzelbestimmungen vom Mittelwert orientiert die Tab. 2, in der das Meßprotokoll des Teilchens Nr. 81 Ag in extenso wiedergegeben ist.

Tabelle 2.

Partikel Nr. 81 Ag.

V Volt	Amplitudenmessung $2A$: Ablesung an der Mikrometerschraube M	Amplitudenmessung $2A$: Mittel	Wirkliche Länge in cm
1000	25,4	25,5	0,01448
	25,6		
	25,4		
	25,4		
	25,6		
2000	50,9	50,8	0,02885
	50,8		
	50,8		
	50,9		
	50,6		
3000	76,2	76,3	0,04333
	76,4		
	76,7		
	76,2		
	76,2		
4000	101,6	101,7	0,05775
	101,6		
	101,9		
	101,7		
	101,7		
5000	127,2	127,1	0,07217
	127,1		
	127,1		
	127,2		
	127,0		

Die Schwankungen um den Mittelwert sind selbst hier nicht größer als etwa 0,1—0,4%. Man hat also in unserer Methode der Amplitudenbestimmung ein Mittel in der Hand, um die Beweglichkeit eines ultramikroskopischen Partikels in relativem Maß sehr schnell und sehr viel genauer zu bestimmen, als es durch Messung der Fallzeiten mit dem Chronographen möglich ist. Die Methode würde sich daher auch recht gut zur genaueren experimentellen Bestimmung eines Fallgesetzes ultramikroskopischer Partikeln durch Messung der Amplitude desselben Partikels bei verschiedenen Gasdrucken eignen.

Auf den ersten Blick dürfte die Genauigkeit überraschen, mit der die Gültigkeit der Gleichung (11) nachgewiesen wurde. Denn der Fehler im Resultat ist mitbedingt durch die Schwankungen von V und durch die von ω. Nun wurde aber V bei den Versuchen künstlich durch die Regulierung von R (vgl. Fig. 1) konstant gehalten, und die Frequenz ω schwankt in dem Züricher Wechselstromnetz nur äußerst wenig. Zu bedenken ist auch, daß unsere Amplitudenmessung in Wirklichkeit einen Mittelwert über die Meßzeit ergibt, so daß hierdurch rasche Schwankungen in ω weniger in Betracht kommen.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (1) hat man, wie erwähnt, in der experimentellen Prüfung der Gleichung (13), d. h. in der Bestimmung der Amplitude des Teilchens als Funktion seiner Ladung. Die hierauf bezüglichen Versuche (8 Ag-, 2 Cu-, 2 Se-Teilchen) sind in Tab. 3 zusammengestellt. Es wurde hier zwischen den Amplitudenmessungen die Ladung der Partikel photoelektrisch geändert. In der ersten Kolonne steht die Teilchennummer, in der zweiten die Größe $1/P$ (P = Haltepotential in Volt), welche der Ladung des Partikels proportional ist[1]), in der dritten die doppelte Amplitude, in der vierten das konstant sein sollende Produkt $2A \cdot P$, in der fünften der Teilchenradius und in der sechsten die maximale Geschwindigkeit v_m. Es ergibt sich eine innerhalb der Versuchsfehler vollkommene Konstanz der Größe $2 \cdot A \cdot P$ für das experimentell geprüfte Intervall von Teilchenradius und Geschwindigkeit. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß sich bei einzelnen Partikeln die maximale Geschwindigkeit bis zum 20fachen Betrag ändert.

---

[1]) Die Haltepotentiale sind nicht mit so großer Genauigkeit bestimmt, als daß sie dazu dienen könnten, die atomistische Struktur der Elektrizität nachzuweisen, wie etwa bei R. Bär, Ann. d. Phys. 57. S. 161. 1918.

Tabelle 3.

Nr.	$1/P \cdot 10^3$ in Volt^{-1}	$2A \cdot 10^3$ cm	$2A \cdot P$	$a \cdot 10^5$ cm	v_m cm/sec
85 Ag	4,35	1,943	4,47	8,5	3,052
	10,10	4,500	4,46		7,065
	20,42	9,150	4,48		14,37
83 Ag	17,25	9,270	5,37	8,9	14,55
	4,17	2,238	5,37		3,514
86 Ag	4,26	2,174	5,10	9,0	3,413
	10,10	5,170	5,12		8,117
	19,63	10,000	5,09		15,70
84 Ag	3,68	2,180	5,92	9,6	3,423
	7,47	4,430	5,93		6,955
	14,20	8,430	5,94		13,24
90 Ag	4,08	2,980	7,30	10,5	4,679
	7,25	5,280	7,28		8,290
	14,70	10,740	7,31		16,86
88 Ag	3,11	2,470	7,94	11,4	3,878
	6,34	5,000	7,89		7,850
	15,90	12,550	7,89		19,70
87 Ag	3,45	3,190	9,25	12,2	5,008
	5,88	5,440	9,25		8,541
	12,66	11,700	9,24		18,37
89 Ag	3,97	4,174	10,51	12,9	6,558
	4,95	5,260	10,63		8,258
	10,20	10,740	10,53		16,86
119 Cu	17,75	9,100	5,13	8,8	14,29
	4,77	2,420	5,07		3,799
117 Cu	3,70	3,650	9,86	11,5	5,731
	14,10	13,880	9,84		21,79
242 Se	4,55	1,220	2,68	9,4	1,915
	9,18	2,520	2,75		3,956
	15,40	4,149	2,69		6,516
	23,73	6,450	2,72		10,13
	40,80	11,000	2,70		17,27
	93,50	25,080	2,68		39,38
241 Se	4,96	1,790	3,61	10,9	2,810
	10,10	3,643	3,61		5,721
	20,40	7,335	3,60		11,52
	32,80	11,800	3,60		18,53
	46,15	16,580	3,59		26,03

§ 5. Diskussion der Resultate.

Unsere Versuche zeigen also keine Anzeichen für ein Versagen der fundamentalen Gleichung (1)

$$v = B \cdot K.$$

Ein Maß für den Grad der Übereinstimmung von Theorie und Experiment, den man bei derartigen Versuchen erwarten darf, liefert bekanntlich die Größe der Reynoldschen Zahl

$$R = \frac{a\sigma v}{\mu}\,.$$

Nach den Untersuchungen von Arnold[1]) über in verschiedenen Ölen fallende Metallkugeln und nach den Versuchen von Zeleny und McKeehan[2]) mit in Luft fallenden Kügelchen kann man annehmen[3]), daß $R < 0{,}2$ die experimentell gefundene Bedingung dafür darstellt, daß die Gleichung (1) mit einer Genauigkeit von $0{,}5$—$1\,^0/_0$, also mit einer Genauigkeit, wie sie auch bei unseren Versuchen eingehalten wurde, richtig ist. Nun erreicht aber die Reynoldsche Zahl bei unseren Experimenten maximal Werte bis etwa 0,03; es ist daher nicht zu erwarten, daß bei unseren Versuchen so große Abweichungen von der Gültigkeit der Gleichung (1) auftreten, daß sie außerhalb des Bereiches der Meßfehler fallen. Die Versuche ergeben also für die oszillierende Bewegung genau dasselbe Resultat, das für die gleichförmige Bewegung schon länger bekannt war.

Es wäre erwünscht, die Versuche mit oszillierenden Partikeln auch noch für größere Reynoldsche Zahlen, mindestens aber bis $R = 0{,}2$ zu wiederholen, weil — wie bereits im § 1 erwähnt wurde — die Brownsche Bewegung dieser Teilchen, zu deren theoretischer Begründung die Gleichung (1) notwendig ist, eine solche ungleichförmige Bewegung darstellt.

Nun ist $R = \frac{a\sigma v}{\mu}$ oder, wenn man für v die maximale Geschwindigkeit bei der oszillierenden Bewegung nach Gleichung (7a) einführt:

$$R = \frac{a\sigma}{\mu}\cdot\frac{eEb}{d} = \frac{a\sigma}{\mu}\cdot\frac{eb}{d}\cdot\frac{\sqrt{2}\,V}{300}\,.$$

Da ferner bei unsern Versuchsbedingungen mit genügender Genauigkeit gesetzt werden kann: $\frac{1}{b} = 6\pi\mu a$, so wird

$$R = \frac{\sqrt{2}}{1800\pi d}\cdot\frac{\sigma e V}{\mu^2}\,.$$

---

1) H. D. Arnold, Phil. Mag. 22. S. 755. 1911.

2) J. Zeleny u. L. E. McKeehan, Phys. Zeitschr. 11. S. 78. 1911.

3) J. Weyssenhoff, a. a. O. S. 13.

Um möglichst hohe Werte von R zu erhalten, müßte e möglichst groß gemacht werden. Die maximale Ladung e_m aber, die man einem Teilchen durch ultraviolette Bestrahlung erteilen kann, ist nach der Einsteinschen Gleichung gegeben durch:

$$h(\nu - \nu_0) = \varepsilon \cdot \frac{e_m}{a},$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz der auffallenden Strahlung, ν_0 die langwellige Grenze des photoelektrischen Effektes und ε das elektrische Elementarquantum bedeuten.

Damit wird:

$$R = \frac{\sqrt{2}\, h(\nu - \nu_0)}{1800\, \pi\, d\, \varepsilon} \cdot \frac{a\, \sigma\, V}{\mu^2}.$$

Die Reynoldsche Zahl erreicht in unseren Versuchen Werte bis 0,03. Um sie größer als 0,2 zu machen, müßte der Wert von $a \sigma V/\mu^2$ auf etwa das Zehnfache gesteigert werden. Eine wesentliche Vergrößerung des Radius dürfte wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die das Arbeiten mit großen, rasch fallenden Partikeln bietet, nicht wohl möglich sein. Auch die Spannung kann nicht gut verzehnfacht werden, daher bleibt zur Erreichung großer Reynoldscher Zahlen nur eine Vergrößerung von σ/μ^2 übrig, d. h. eine Wiederholung der Versuche in komprimierter Luft (10 Atmosphären), oder vielleicht besser in Xenon, das auf 3 Atmosphären komprimiert ist.[1] Es sei noch bemerkt, daß man auch nicht durch die im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebene photoelektrische Aufladung der Teilchen in einem Wechselfelde so große Ladungen erreichen kann, daß R etwa verzehnfacht würde.

§ 6. Die Beweglichkeit bei der gleichförmigen und bei der schwingenden Bewegung.

Nachdem sich ergeben hat, daß wir uns bei der oszillierenden Bewegung der Partikeln immer im Gültigkeitsbereich der Gleichung (1) $v = B \cdot K$ befinden, müssen wir noch prüfen, wie weit der Proportionalitätsfaktor B, die Beweglichkeit des Partikels bei der *gleichförmigen* Bewegung, und der Faktor b, die

---

[1] Das Verhältnis σ/μ^2 ist für Xenon ungefähr 3 mal größer als für Luft.

Beweglichkeit bei der *schwingenden* Bewegung, miteinander übereinstimmen. Für die letztere hatten wir nach Gleichung (10)

$$e\,b = \frac{300\,\omega\,d}{\sqrt{2}} \cdot \frac{A}{V}\,.$$

Die Beweglichkeit bei gleichförmiger Bewegung erhält man, indem man die freie Fallgeschwindigkeit u des Teilchens mißt. Dann ist, bei Vernachlässigung des Auftriebes

$$u = B \cdot M g. \tag{14}$$

Hieraus und aus (12) ergibt sich:

$$e\,B = 300\,d\,\frac{u}{P}\,. \tag{15}$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke $e\,b$ und $e\,B$ wurde nun in der Weise vorgenommen, daß an einem und demselben Partikel zuerst die Fallgeschwindigkeit mit dem Chronographen, dann das Haltepotential P durch Ausschweben und schließlich die Amplitude bei einer bestimmten Wechselspannung möglichst genau gemessen wurden. Die Versuchsresultate an Selen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	$u \cdot 10^2$ cm/sec	P Volt	V Volt	$2A \cdot 10^2$ cm	$e\,B$	$e\,b$	$a \cdot 10^5$ cm
263 Se	4,03	96	5000	1,95	0,189	0,195	8,44
262 Se	5,47	128	5000	2,02	0,200	0,202	9,90
267 Se	6,62	107	5000	2,82	0,278	0,282	10,91
261 Se	6,93	224	5000	1,48	0,139	0,148	11,19
266 Se	7,14	99	5000	3,27	0,325	0,327	11,37
265 Se	7,50	93	5000	3,63	0,363	0,363	11,65
260 Se	9,86	228	5000	2,04	0,195	0,204	13,42
264 Se	12,10	122	5000	4,47	0,446	0,447	14,92

Man ersieht aus der Tabelle, daß die beiden Beweglichkeiten B und b ungefähr denselben Wert haben. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie (§ 2), nach welcher b um nur 0,3 Proz. größer sein sollte als B, welche Differenz innerhalb der Meßfehler liegt. Falls der vorhandene kleine Betrag von im Mittel etwa 2 Proz., um den b in Tabelle 4 meist größer ist als B, überhaupt eine reelle Existenz hat, so wird man hierin kaum einen Widerspruch zwischen Theorie und Experiment sehen dürfen, sondern vielmehr die nicht exakte Sinusförmigkeit der Wechselspannung dafür verantwortlich machen. Letztere bewirkt, daß einerseits die Bewegungsgleichung (2) nicht mehr streng gültig ist, und daß man andererseits aus der Ablesung am Elektrometer nicht mehr so einfach die Amplitude der Spannung berechnen kann. Diese Fehlerquelle könnte man aber eventuell durch Verwendung rein sinusförmigen Wechselstroms beheben. Als weiterer Grund für die Abweichungen kann in Betracht kommen, daß die Fehler in eB wesentlich größer sind (wegen der Bestimmung der Fallgeschwindigkeit u mit dem Chronographen) als in eb.

Eine andere wichtige Frage ist es, wie groß die weiteren Fehler sind, die dadurch entstehen, daß wir das Gas als inkompressible Flüssigkeit voraussetzen, und daß die Gleitung vernachlässigt wurde. Über den Einfluß der Gleitung auf die Versuchsresultate würde man am leichtesten Aufschluß erhalten durch Wiederholung unserer Versuche bei vermindertem Gasdruck oder mit kleineren Partikeln. Derartige Messungen sind im Institut im Gange.

B. Der lichtelektrische Effekt.

§ 7. Frühere Untersuchungen.

Der lichtelektrische Effekt an ultramikroskopischen Partikeln, die in einem **Millikan**schen Kondensator schwebend gehalten werden, ist von **Meyer** und **Gerlach**[1]) und von **Joffé**[2]) beobachtet worden. Die beiden erstgenannten Autoren haben den Effekt in der Folge[3]) genauer untersucht und sind auf Grund eines einfachen theoretischen Bildes zu einer vollständigen Erklärung der recht komplizierten Erscheinung gelangt. Für uns sind von den Versuchsresultaten namentlich zwei Punkte von Wichtigkeit, deren Deutung sich auf Grund jener Theorie ohne weiteres ergibt: 1. Es besteht eine endliche „Verzögerungszeit" zwischen dem Beginn der lichtelektrischen Bestrahlung des Teilchens und dem Moment, in dem es sich positiv auflädt. 2. Es existiert eine maximale Ladung, über welche hinaus das Partikel auch bei fortgesetzter Bestrahlung nicht aufgeladen werden kann.

---

[1]) E. **Meyer** u. W. **Gerlach**, Arch. d. Genève **35**, S. 398. 1913.

[2]) A. **Joffé**, Sitzber. der Münch. Akad. S. 19. 1913.

[3]) E. **Meyer** u. W. **Gerlach**, Ann. d. Phys. **45**, S. 177. 1914; **47**. S. 227. 1915, im folgenden zitiert als I und II; und **48**. S. 718. 1915.

Ihre Erklärung finden diese beiden Effekte folgendermaßen: Unter dem Einfluß der ultravioletten, lichtelektrisch wirksamen Bestrahlung werden von dem zu untersuchenden Partikel Elektronen ausgelöst, denen bei ihrem Austritt aus der Teilchenoberfläche eine gewisse, aus der Einsteinschen Gleichung für den lichtelektrischen Effekt berechenbare kinetische Energie zur Verfügung steht. Auf diese Elektronen wirken nun außer der eigenen Trägheit noch zwei verschiedene elektrische Kräfte, nämlich erstens das Feld des positiv geladenen Teilchens, welches die Elektronen wieder zum Partikel zurückzieht, und zweitens das an den Kondensator angelegte elektrische Feld, das die Elektronen zur positiven (also unteren) Kondensatorplatte treibt. Das Ende der Verzögerungszeit ist dann erreicht, wenn es einem lichtelektrisch ausgelösten Elektron gelingt, die Anziehungssphäre der Partikel dauernd zu verlassen und die untere Kondensatorplatte zu erreichen. Die Maximalladung wird das Teilchen dann erlangt haben, wenn die Arbeit, die ein Elektron leisten muß, um sich dauernd von dem Partikel zu entfernen, gleich ist der kinetischen Energie, die ihm zufolge der Einsteinschen Beziehung an der Teilchenoberfläche zur Verfügung steht. Man hat also nur die Gestalt des elektrischen Feldes in einem Plattenkondensator, in dem sich ein geladenes Partikel befindet, zu untersuchen, um alle Fragen beantworten zu können, die sich auf den lichtelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Partikeln beziehen.

Die Aufgabe der folgenden Paragraphen ist es, erstens den Einfluß einer Wechselspannung, die dem konstanten elektrischen Felde zwischen den Kondensatorplatten überlagert wird, auf die Größe der Verzögerungszeit und auf die erreichbare photoelektrische Endaufladung des Teilchens zu studieren, und zweitens nachzusehen, wie weit der beobachtete Effekt durch die Theorie von Meyer und Gerlach zu erklären ist.

§ 3. Die Abhängigkeit der Endaufladung der Partikeln von der Größe der an den Kondensatorplatten liegenden Wechselspannung.

Schon die ersten Vorversuche zeigten, daß die überlagerte Wechselspannung einen Effekt bewirkt. Es ließ sich sowohl eine *beträchtliche Abnahme der Verzögerungszeit*, *als auch eine*

Vergrößerung der Endaufladung des Teilchens beim Anlegen der Wechselspannung an die Kondensatorplatten feststellen. Dieser letztere Punkt wurde nun an einer Reihe von Teilchen eingehend untersucht. Dabei wurde mit Selenpartikeln gearbeitet, die durch Verdampfung erzeugt waren, da derart hergestellte Teilchen einerseits eine konstante Masse haben — worauf bei solchen lange dauernden Versuchen besonderes Gewicht zu legen ist — und andererseits ihre Gestalt recht angenähert kugelförmig, und die Dichte bei allen Teilchen ziemlich die die gleiche ist.[1] Nur dann kann man nämlich die Resultate von Versuchen, die an verschiedenen Teilchen ausgeführt werden, miteinander vergleichen und speziell die Abhängigkeit des Effektes vom Radius des Partikels feststellen, da letzterer sich aus der Fallgeschwindigkeit nur berechnen läßt, wenn die Teilchendichte bekannt ist.

Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, daß das zu untersuchende Teilchen zuerst *ohne* Wechselfeld so lange ultraviolett bestrahlt wurde, bis es seine maximale Ladung erreicht hatte, für deren Größe der reziproke Wert des am Voltmeter ablesbaren Haltepotentials P [vgl. Gleichung (12)] ein relatives Maß liefert. Hierauf wurde eine kleine Wechselspannung an die Platte gelegt, unter deren Wirkung das Teilchen die im ersten Teil dieser Arbeit untersuchte oszillierende Bewegung ausführte. Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nahm dann die Ladung des Teilchens weiter zu bis zu einem Endwert, der, nach Abschaltung des Wechselfeldes, wieder durch das zugehörige Haltepotential P_m gemessen wurde. Bei jedem Teilchen wurde so die Endaufladung e_m in elektrostatischen Einheiten bei einer Reihe von Wechselspannungen V bis zu maximal 6000 Volt — entsprechend einer Scheitelspannung $E = 8484$ Volt — nach Gleichung (12) bestimmt. Als Dichte des Selens ist dabei $\varrho = 4{,}26$ angenommen. Die Versuchsresultate sind in der 5. Kolonne der Tab. 5 unter e_m beob. wiedergegeben; außerdem ist der Zusammenhang zwischen Endaufladung e_m und Scheitelspannung E für zwei Teilchen in Fig. 4 graphisch dargestellt. Man sieht, daß der Kurvenverlauf bei allen

---

[1] R. Bär, Ann. d. Phys. 67. S. 157. 1922.

Tabelle 5.

Nr.	$a\cdot10^5$ cm	V Volt	E Volt	P_m Volt	$e_m\cdot10^7$ beob.	$E_0 = E + P_m$	$e_m\cdot10^7$ ber.	$K\cdot10^{13}$
203 Se	7,0	0	0	24,0	1,13	24,0	1,07	7,01
		500	707	13,8	1,96	720,8	1,60	
		1500	2121	10,0	2,70	2131	2,15	
		3000	4242	8,5	3,18	4251	2,77	
		6000	8484	8,0	3,38	8492	3,78	
205 Se	7,2	0	0	26,5	1,11	26,5	1,10	6,62
		500	707	14,2	2,07	721,2	1,65	
		1500	2121	10,7	2,75	2132	2,23	
		3000	4242	9,0	3,27	4251	2,88	
		6000	8484	8,0	3,68	8492	3,95	
210 Se	7,8	0	0	31,0	1,21	31,0	1,22	6,53
		500	707	18,9	1,98	725,9	1,83	
		1500	2121	12,8	2,92	2134	2,48	
		3000	4242	10,0	3,74	4252	3,22	
		6000	8484	8,6	4,35	8493	4,45	
197 Se	8,2	0	0	34,0	1,28	34,0	1,29	6,54
		500	707	21,0	2,07	728,0	1,94	
		1500	2121	13,0	3,34	2134	2,65	
		3000	4242	10,0	4,34	4252	3,46	
		6000	8484	9,0	4,83	8493	4,80	
200 Se	8,3	0	0	36,0	1,25	36,0	1,31	6,27
		500	707	21,5	2,10	728,5	1,97	
		1500	2121	13,6	3,31	2135	2,70	
		3000	4242	11,0	4,10	4253	3,52	
		6000	8484	9,2	4,90	8493	4,89	
199 Se	8,7	0	0	37,3	1,39	37,3	1,38	6,64
		500	707	24,6	2,11	731,6	2,09	
		1500	2121	14,4	3,60	2135	2,87	
		3000	4242	12,0	4,32	4254	3,77	
		6000	8484	10,5	4,94	8495	5,25	
206 Se	9,0	0	0	38,3	1,50	38,3	1,44	6,92
		500	707	26,0	2,21	733,0	2,18	
		1500	2121	15,8	3,63	2137	3,01	
		3000	4242	12,5	4,59	4255	3,96	
		6000	8484	10,8	5,32	8495	5,53	
202 Se	9,2	0	0	41,9	1,46	41,9	1,48	6,50
		500	707	27,2	2,26	734,2	2,25	
		1500	2121	17,0	3,61	2138	3,10	
		3000	4242	13,0	4,72	4255	4,09	
		6000	8484	11,0	5,58	8495	5,72	
196 Se	9,7	0	0	44,5	1,62	44,5	1,57	6,81
		500	707	29,0	2,48	736,0	2,40	
		1500	2121	18,5	3,89	2140	3,33	
		3000	4242	15,0	4,79	4257	4,41	
		6000	8484	12,0	5,99	8496	6,20	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	V Volt	E Volt	P_m Volt	$e_m \cdot 10^7$ beob.	$E_0 = E + P_m$	$e_m \cdot 10^7$ ber.	$K \cdot 10^{18}$
215 Se	12,1	0	0	72,1	1,94	72,1	2,09	6,06
		500	707	40,5	3,45	747,5	3,19	
		1500	2121	26,8	5,21	2148	4,53	
		3000	4242	20,5	6,81	4263	6,10	
		6000	8484	17,0	8,21	8501	8,73	

Mittel: $\overline{\overline{K}} = 6{,}59 \cdot 10^{-18}$

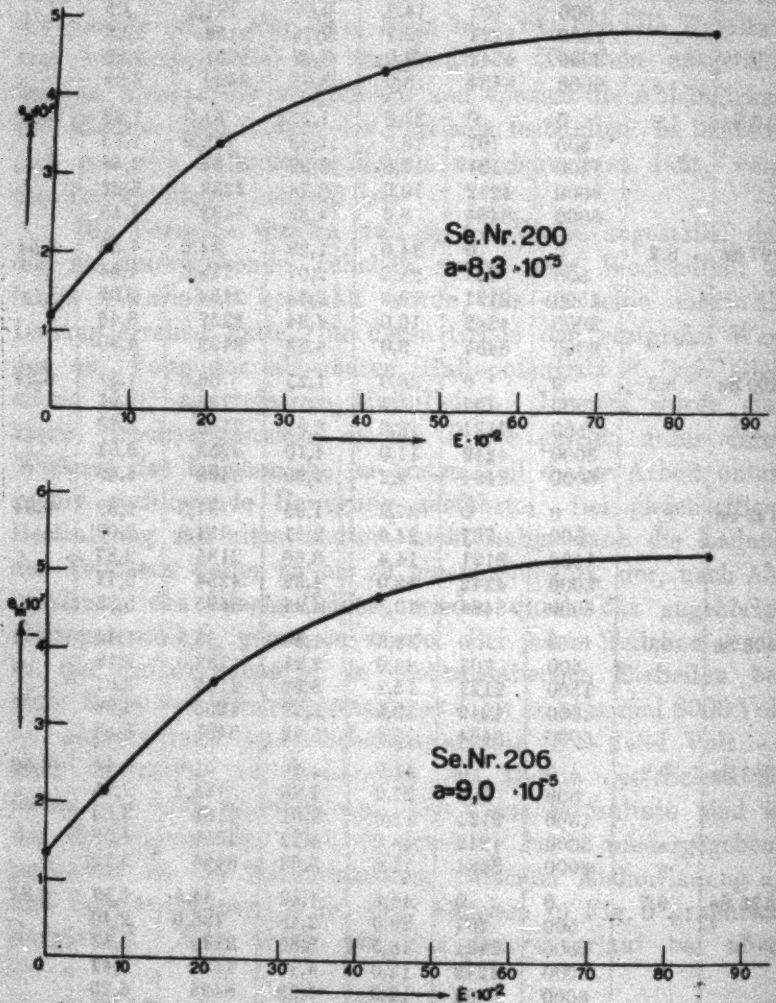


Fig. 4.

Partikeln recht angenähert derselbe ist, was einerseits die Homogenität des Teilchenmaterials beweist und andererseits zeigt, daß der Effekt ein typischer und beliebig reproduzierbarer ist.

§ 9. Versuch einer theoretischen Erklärung des Effektes.

Wir wollen im folgenden aus der mehrfach erwähnten Theorie von Meyer und Gerlach die gefundene Erscheinung zu erklären versuchen. Dazu müssen wir zuerst die elektrischen Feldverhältnisse besprechen, die in einem Plattenkondensator, in dem sich ein geladenes Partikel befindet, herrschen. „Diese Verhältnisse[1]) werden sehr übersichtlich, wenn wir ein Kraftlinienfeld des Kondensators mit dem darin befindlichen geladenen Teilchen in einer vertikalen Schnittebene betrachten. Fig. 5, die aus Maxwells Elektrizität, Bd. 1 (Taf. IV) entnommen ist, zeigt die Störung, welche ein geladener Punkt *A* in den Niveauflächen und Kraftlinien eines homogenen elektrischen Feldes hervorruft. Eine der Niveauflächen, in der Figur durch eine strichpunktierte Linie dargestellt, hat einen vielfachen Punkt *P*. Die durch *P* verlaufende, einfach punktierte Linie teilt das ganze Feld in zwei Teile. Die innerhalb dieser Trennungslinie verlaufenden Kraftlinien gehen alle von dem Partikel *A* zu der negativen Kondensatorplatte, die außerhalb verlaufenden aber von der positiven Kondensatorplatte zur negativen. Ein negatives Ion ohne Eigengeschwindigkeit wird daher von jedem Punkte der Fläche innerhalb der Trennungslinie aus nach *A* gelangen, dagegen von jedem Punkte außerhalb dieser Linie zu der positiven Kondensatorplatte.

Für unsere Versuche kommt es daher lediglich darauf an, ob die von den Metallteilchen emittierten Photoelektronen durch das zufällige Zusammenwirken von photoelektrischer Geschwindigkeitsrichtung, frei durchlaufener Weglänge, thermischer Bewegung, elastischen oder unelastischen Zusammenstößen die in Fig. 5 gezeichnete Trennungslinie überschreiten oder nicht.“

Wir fragen nun nach der Arbeit, die ein von dem Teilchen lichtelektrisch abgelöstes Elektron mindestens leisten

---

1) Zitiert nach E. Meyer und W. Gerlach I. S. 222—223.

muß, um sich *dauernd* von dem Partikel zu entfernen. Dazu ist nötig, daß dieses Elektron die durch P gehende einfach punktierte Linie überschreite. Der kürzeste Abstand dieser Linie von dem Mittelpunkt des Teilchens ist gleich AP, wenn mit A der Mittelpunkt des Partikels bezeichnet wird. Die

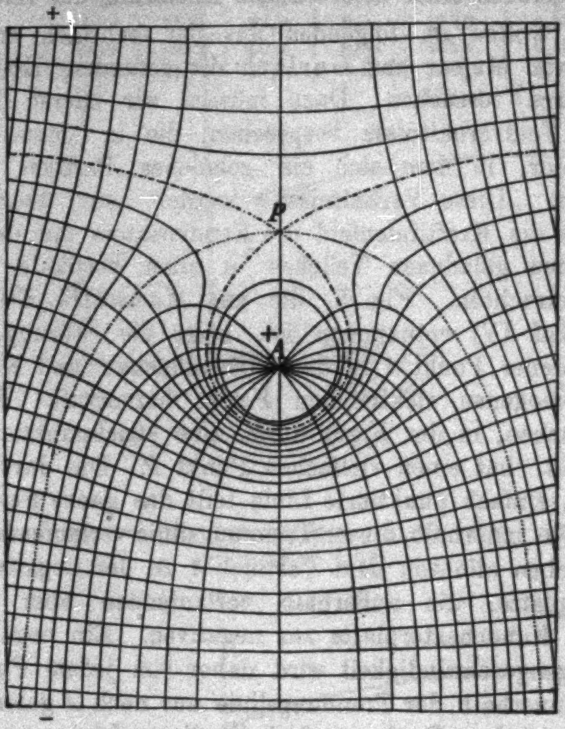


Fig. 5.

Entfernung r des Punktes P von der Teilchenoberfläche läßt sich angenähert berechnen[1]) aus der Überlegung, daß in P das ungestörte Kondensatorfeld $\mathfrak{E}_c$ entgegengesetzt gleich sein muß dem durch die Teilchenladung an dieser Stelle hervorgerufenen Feld $\mathfrak{E}_T$. Es gilt daher

$$\mathfrak{E}_c = \mathfrak{E}_T$$

oder

$$\frac{E_0}{300\,d} = \frac{e}{(a+r)^2}. \qquad (16)$$

---

[1]) E. Meyer u. W. Gerlach I. S. 227.

Hierin bedeuten E_0 die in Volt gemessene, an die Kondensatorplatten angelegte gesamte Spannung, e die Ladung des Teilchens und a seinen Radius. Die Arbeit, die das Elektron auf der Strecke r leistet, ist, wenn wir von den Energieverlusten des Elektrons durch Zusammenstöße mit den Gasmolekülen absehen, angenähert gleich der Summe der Arbeiten, die das Elektron bei Zurücklegung dieses Weges leisten würde, erstens bei alleiniger Anwesenheit des Teilchens (d. h. fehlendem äußeren Felde) und zweitens bei allein vorhandenem äußeren Feld (d. h. fehlendem Teilchen). Die erste Arbeit ist

$$\varepsilon e \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a+r}\right)$$

(ε = Elektronenladung), die zweite Arbeit ist, da das äußere Feld auf das Elektron beschleunigend wirkt, negativ und zwar

$$-\frac{\varepsilon E_0 r}{300\, d}\,.$$

Das Elektron leistet also auf der Strecke r die Arbeit

$$A = \varepsilon e \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a+r}\right) - \frac{\varepsilon E_0 r}{300\, d}\,. \tag{17}$$

Setzen wir hierin wegen (16)

$$a + r = \sqrt{\frac{300\, d e}{E_0}} \tag{18}$$

so erhalten wir

$$A = \varepsilon e \left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \sqrt{\frac{E_0 a}{300\, d e}}\right)^2. \tag{19}$$

Dies ist die Arbeit, die das Elektron *mindestens* leisten muß, um sich dauernd vom Teilchen zu entfernen.

Bezeichnen wir die lichtelektrisch wirksame Lichtfrequenz mit ν und die langwellige Grenze des Photoeffektes für das betreffende Teilchenmaterial mit ν_0, so ist die dem Elektron bei seinem Austritt aus der Teilchenoberfläche zur Verfügung stehende kinetische Energie K nach der Einsteinschen Gleichung $K = h(\nu - \nu_0)$. Die Endaufladung des Teilchens unter dem Einfluß des Photoeffektes ist also erreicht, wenn

$$h(\nu - \nu_0) = K = A \tag{20}$$

wird. Wir erhalten daher aus (19), wenn wir die maximale Ladung des Teilchens mit e_m bezeichnen,

$$K = \varepsilon e_m \left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \sqrt{\frac{E_0 a}{300\, d\, e_m}} \right)^2 \tag{20a}$$

oder

$$e_m = a \left\{ \sqrt{\frac{K}{\varepsilon}} + \sqrt{\frac{E_0 a}{300\, d}} \right\}^2 \text{ elektrostat. Einheiten.} \tag{21}$$

Diese Gleichung stellt die Endaufladung des Teilchens dar als Funktion des Radius a und der an die Kondensatorplatten angelegten maximalen Spannung E_0. Wird daher dem konstanten elektrischen Felde noch ein Wechselfeld überlagert, so ist $E_0 = \sqrt{2}\, V + P$, wobei V die effektive Wechselspannung und P das Schwebepotiential bedeutet.

§ 10. Vergleich zwischen Theorie und Experiment.

Um den Vergleich zu ermöglichen, wie weit diese Theorie zur Darstellung der experimentellen Ergebnisse geeignet ist, kann man nach Gleichung (21) die Werte von e_m berechnen. Was die in Gleichung (21) vorkommende Konstante K betrifft, so ist ihr Wert, wenn die Partikeln mit monochromatischem Licht bestrahlt werden, aus (20) berechenbar, falls die langwellige Grenze ν_0 des photoelektrischen Effektes für das betreffende Teilchenmaterial bekannt ist. Da bei unseren Versuchen das Licht der Hg-Lampe nicht spektral zerlegt wurde, und da ν_0 für Selen nicht gut bekannt ist, so wurde für K ein experimentell ermittelter Wert eingesetzt. Dieser Wert wurde erhalten, indem man für die einzelnen Partikeln der Tab. 5, bei $E = 0$, nach Gleichung (20a) K errechnete, und die gefundenen Werte mittelte; es ergibt sich auf diese Weise $K = 6{,}59 \cdot 10^{-13}$. Hiermit ist dann e_m als Funktion der Gesamtspannung E_0 nach (21) berechnet und unter e_m ber. in Tab. 5 eingetragen.

In den Fig. 6a und 6b sind außerdem für einige Teilchen die beobachteten und die berechneten Kurven (e_m als Funktion von E_0) aufgezeichnet.

Man sieht sowohl aus Tab. 5 als auch aus den Fig. 6a und 6b, daß die Übereinstimmung zwar qualitativ vorhanden ist, aber es zeigen sich doch systematische Abweichungen, welche wohl von den verschiedenen Vernachlässigungen, die wir bei unserer Berechnung gemacht haben, herrühren. Als solche kommen in Betracht: Erstens die Voraussetzung, daß das elektrisch geladene Partikel punktförmig sei (Vernachlässigung der auf der Teilchenoberfläche durch das äußere

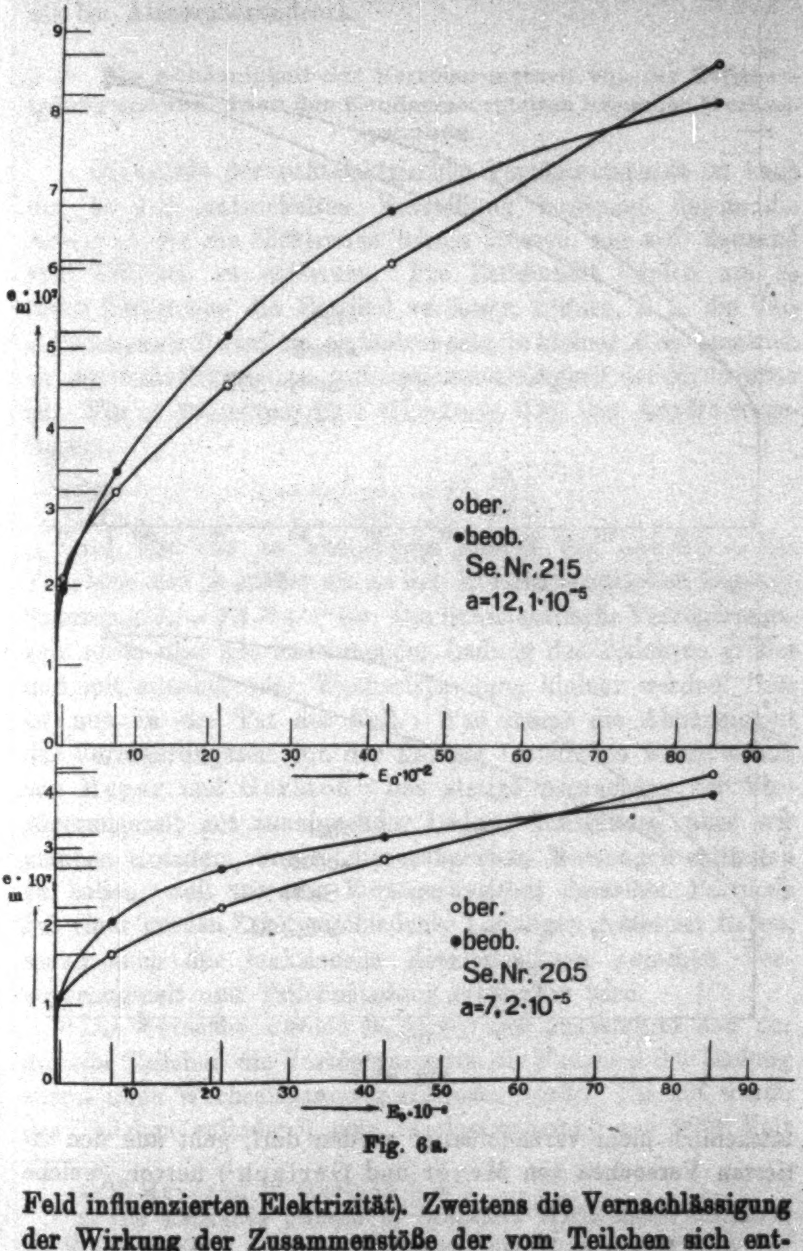


Fig. 6a.

Feld influenzierten Elektrizität). Zweitens die Vernachlässigung der Wirkung der Zusammenstöße der vom Teilchen sich entfernenden Elektronen mit den Gasmolekülen. Daß der Einfluß dieser Zusammenstöße auf die Endaufladung des Teilchens

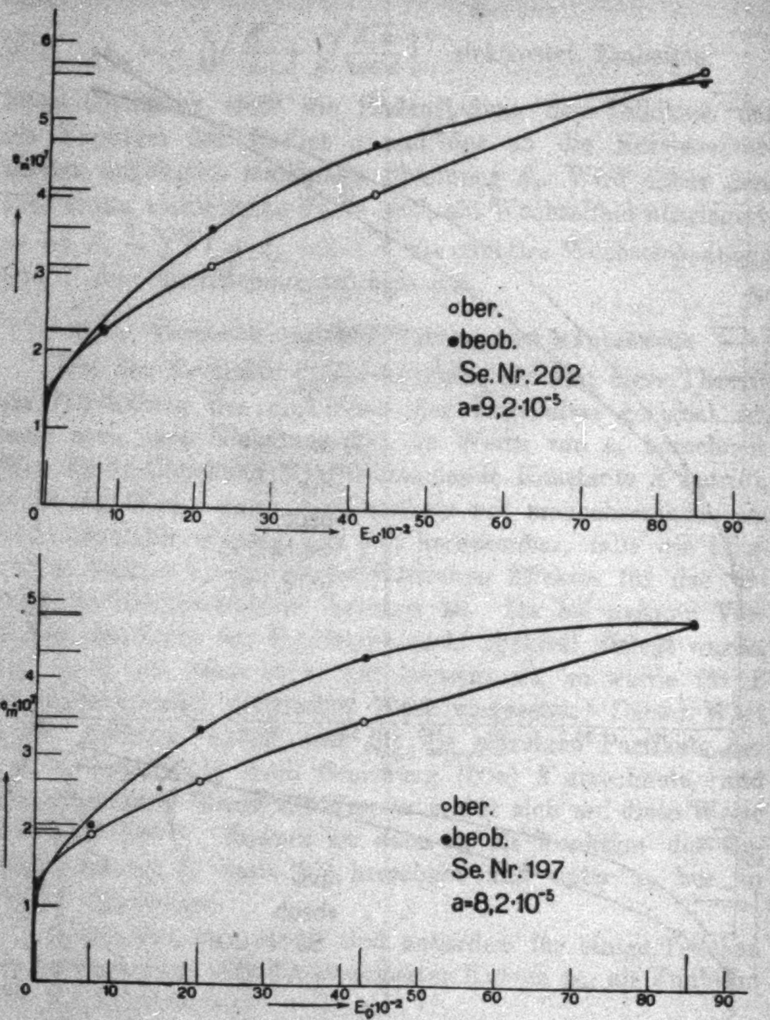


Fig. 6b.

tatsächlich nicht vernachlässigt werden darf, geht aus den zitierten Versuchen von **Meyer** und **Gerlach**[1]) hervor, welche zeigen konnten, daß die Maximalladung desselben Teilchens bei einem Gasdruck von 130 mm Hg etwa 40 Proz. größer ist als bei Atmosphärendruck.

---

[1]) E. **Meyer** u. W. **Gerlach** II, S. 227.

§ 11. Die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der Teilchenladung und von der an den Kondensatorplatten liegenden Wechselspannung.

Die Größe der lichtelektrischen Verzögerungszeit ist nach der in § 9 entwickelten Vorstellung bestimmt durch die Arbeit A, die die Elektronen leisten müssen, um sich dauernd vom Teilchen zu entfernen. Pro Zeiteinheit werden um so mehr Elektronen die Partikel verlassen können, d. h. die Verzögerungszeit T wird um so kleiner sein, je kleiner A im Vergleich zu der lichtelektrischen Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ist. Für A hatten wir [§ 9 Gleichung (19)] den Ausdruck gefunden:

$$A = \varepsilon e \left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \sqrt{\frac{E_0 a}{300\, d\, e}} \right)^2 .$$

A wird also um so kleiner, je kleiner die Ladung e des Teilchens und je größer die an den Kondensatorplatten liegende Spannung $E_0 = \sqrt{2}\, V + P$ ist. Die lichtelektrische Verzögerungszeit sollte also mit zunehmender Ladung des Teilchens größer und mit zunehmender Wechselspannung kleiner werden. Dies ist nun in der Tat der Fall. Was zuerst die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der Ladung betrifft, so wurde schon von Meyer und Gerlach[1]) das stetige Anwachsen der Verzögerungszeit mit zunehmender Ladung konstatiert, aber wir glauben trotzdem, unsere diesbezüglichen Messungen mitteilen zu sollen, weil wir die Verzögerungszeit desselben Partikels bei einer großen Zahl verschiedener Ladungen gemessen haben, sodaß auch der funktionelle Zusammenhang zwischen Verzögerungszeit und Teilchenladung erkennbar wird.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß für *dasselbe* Teilchen die Verzögerungszeit als Funktion der Ladung zuerst ohne Wechselspannung gemessen wurde. Hierauf wurde das Teilchen entladen[2]), eine Wechselspannung von 6000 Volt effektiv an die Platten angelegt, und nun wiederum die Zunahme der Verzögerungszeit mit steigender Ladung gemessen.

---

[1]) E. Meyer u. W. Gerlach I, § 9.

[2]) Die Entladung geschah in bekannter Weise durch Ionisation der Kondensatorluft vermittelst Radiums.

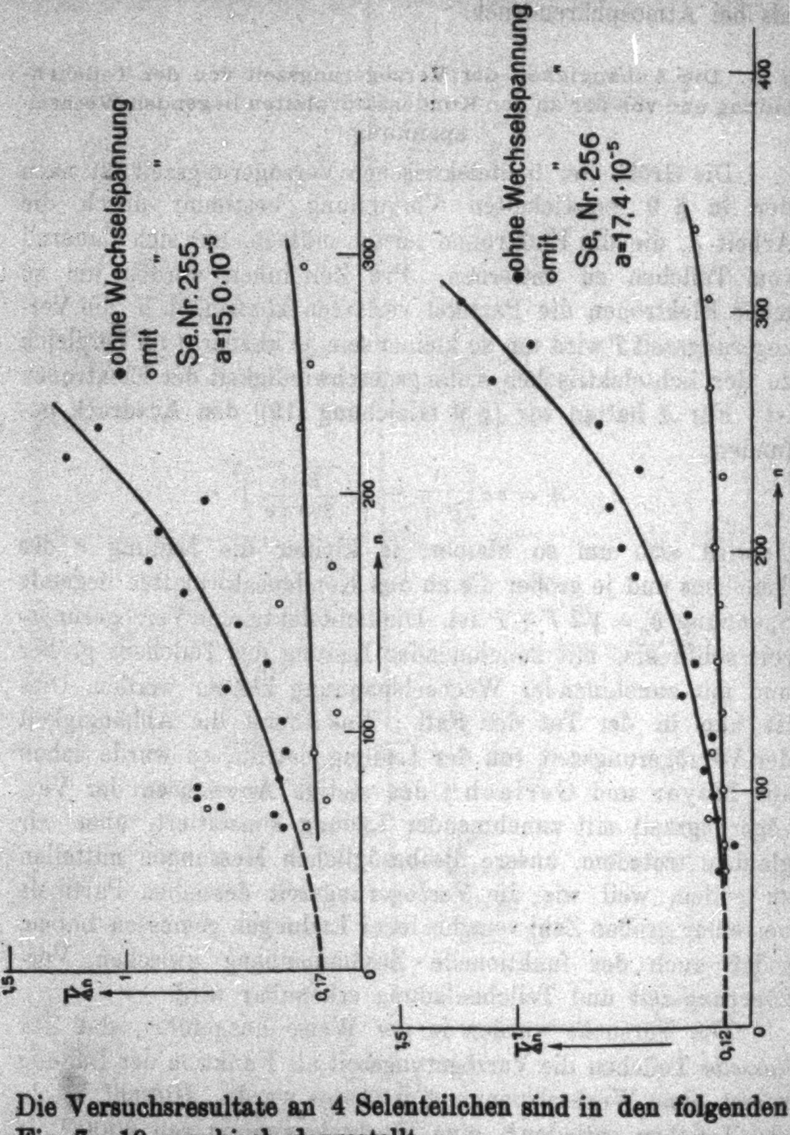


Fig. 7 (oben) u. Fig. 8.

Die Versuchsresultate an 4 Selenteilchen sind in den folgenden Fig. 7—10 graphisch dargestellt.

Als Abszisse wurde die Vielfachheit n der Teilchenladung aufgetragen und als Ordinate die Zeit τ in Sekunden, während welcher das Teilchen bestrahlt werden mußte, damit *ein* Elektron von demselben abgelöst wurde. Konnte nur die gleichzeitige Abspaltung einer kleinen Anzahl $\varDelta n$ Elektronen gemessen werden,

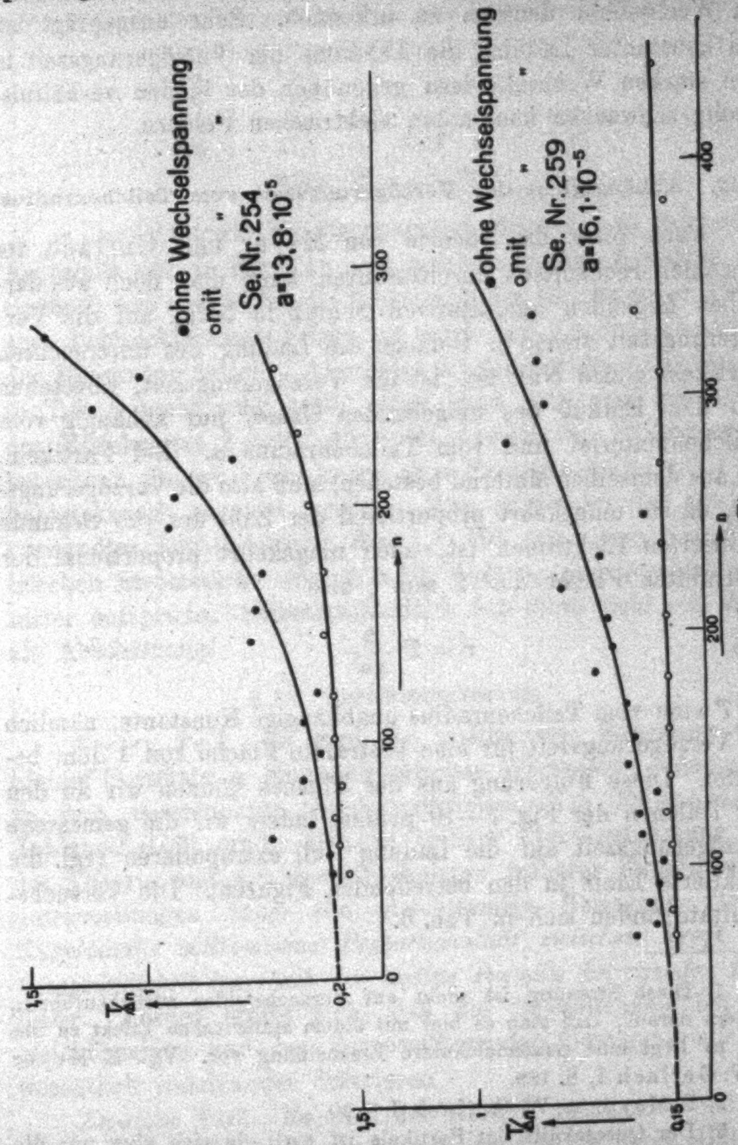


Fig. 9 (oben) u. Fig. 10.

was bei kleinen Teilchenladungen öfters der Fall war, so wurde als mittlere Verzögerungszeit $\tau / \varDelta n$ angenommen. Aus den Figuren ist, trotz der teilweise beträchtlichen Streuung der

Versuchsresultate[1]), doch die stetige Zunahme der Verzögerungszeit mit wachsender Ladung sowohl im konstanten als auch im Wechselfeld deutlich zu erkennen. Sehr ausgeprägt ist, bei konstanter Ladung, die Abnahme der Verzögerungszeit in den starken Wechselfeldern gegenüber der in den verhältnismäßig schwachen konstanten elektrischen Feldern.

§ 12. Abhängigkeit der Verzögerungszeit vom Teilchenradius.

Auch ohne die Theorie von **Meyer** und **Gerlach** im einzelnen rechnerisch durchzuführen, kann man doch aus derselben folgenden quantitativen Schluß in bezug auf die Verzögerungszeit ziehen[2]): Solange die Ladung des untersuchten Partikels gleich Null ist, ist die Verzögerungszeit, abgesehen von dem Einfluß des umgebenden Gases, nur abhängig vom Teilchenmaterial und vom Teilchenradius a. Bei Partikeln, die aus demselben Material bestehen, muß also die Verzögerungszeit, da sie umgekehrt proportional der Zahl der pro Sekunde emittierten Elektronen ist, auch umgekehrt proportional der bestrahlten Fläche $\pi a^2/2$ sein[3]), also

$$\tau = T \frac{2}{\pi a^2}, \tag{22}$$

wo T eine vom Teilchenradius unabhängige Konstante, nämlich die Verzögerungszeit für eine bestrahlte Fläche von 1 qcm bedeutet. Diese Folgerung aus der Theorie können wir an den vier Teilchen der Fig. 7—10 prüfen, indem wir die gemessene Verzögerungszeit auf die Ladung Null extrapolieren (vgl. die punktierte Linie in den betreffenden Figuren). Die Versuchsresultate finden sich in Tab. 6.

---

[1]) Diese Streuung ist nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen, sondern darauf, daß man es hier mit einem statistischen Effekt zu tun hat; es liegt eine paucimolekulare Erscheinung vor. Vgl. E. **Meyer** u. W. **Gerlach** I, S. 182.

[2]) E. **Meyer** u. W. **Gerlach** I, § 20.

[3]) Der Querschnitt des Partikels ist πa^2; da sich aber nur die von der unteren Seite des Teilchens abgelösten Elektronen dauernd vom Partikel entfernen können, so rechnen wir als bestrahlte Fläche nur $\frac{1}{2}\pi a^2$. Vernächlässigt wird auch bei der ganzen Überlegung der Einfluß, den der variierende Einfallswinkel des Lichtes ausübt.

Tabelle 6.

Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	τ_0 sec.	$T \cdot 10^9$ sec
254	13,8	0,20	5,98
255	15,0	0,17	6,01
259	16,1	0,15	6,11
256	17,4	0,12	5,71

Mittel: $\overline{T} = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$

τ_0 bedeutet die Verzögerungszeit für $e = 0$ in Sekunden. Es ergibt sich in der Tat eine bemerkenswerte Konstanz der Größe T, was sowohl für die Richtigkeit des theoretischen Bildes vom lichtelektrischen Effekt als auch für die Zuverlässigkeit der Messungen spricht. Allerdings ist die Variation der Radien in Tab. 6 nicht sehr groß. Man kann jetzt mit Benutzung des Mittelwertes $\overline{T} = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$ die Anzahl der Elektronen N berechnen, die pro Sekunde von einer Selenoberfläche von 1 cm^2 lichtelektrisch abgelöst werden. Man erhält bei der von uns verwandten Lichtintensität $N = 1{,}7 \cdot 10^8$, was einer lichtelektrischen Stromstärke von $2{,}7 \cdot 10^{-11}$ Amp. pro Quadratzentimeter entspricht. Selbstverständlich hat diese Zahl nur Wert als Abschätzung.

§ 13. Zusammenfassung.

Erster Teil. Es wird die oszillierende Bewegung sehr kleiner Partikeln in einem elektrischen Wechselfeld untersucht. In dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich (Reynoldsche Zahlen $< 0{,}03$) ergibt sich in völliger Übereinstimmung mit der Theorie und mit den Ergebnissen früherer Experimentaluntersuchungen (über die gleichförmige Bewegung kleiner Kügelchen): *vollkommene Proportionalität zwischen Kraft und Geschwindigkeit innerhalb der wenige Promille betragenden Meßfehler.* Ferner ergibt sich, daß die Beweglichkeit bei der gleichförmigen und bei der oszillierenden Bewegung nur unwesentlich voneinander differieren.

Zweiter Teil. Es wird der Einfluß untersucht, den das Anlegen einer Wechselspannung an die Platten eines Millikankondensators auf den lichtelektrischen Effekt an Partikeln ultramikroskopischer Größenordnung ausübt. In Übereinstimmung mit der Theorie von Meyer und Gerlach ergibt sich:

1. Eine wesentliche Vergrößerung der maximal erreichbaren Endaufladung der Teilchen beim Anlegen der Wechselspannung. Diese Endaufladung wird als Funktion der Größe der Wechselspannung experimentell bestimmt und aus der Theorie berechnet

2. Es wird die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der Teilchenladung untersucht. Das Anlegen der Wechselspannung setzt die Verzögerungszeit herab.

Herrn Prof. Dr. **Edgar Meyer** sage ich auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein dauerndes großes Interesse bei ihrer Durchführung. Herrn Prof. Dr. H. **Greinacher** und Herrn Dr. **Bär** bin ich für viele wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Zürich, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Dezember 1924.)

2. *Über die röntgenspektroskopische Bestimmung des Gewichtsanteiles eines Elementes in Gemengen und Verbindungen;*

von R. Glocker und W. Frohnmayer.

Die Verwendung der Röntgenspektroskopie für die Zwecke der *qualitativen* chemischen Analyse ist nahezu ebenso alt wie die Röntgenspektroskopie selbst; eine für die praktischen Bedürfnisse besonders geeignete einfache Apparatur wurde von Siegbahn[1]) und seinen Mitarbeitern angegeben. Wenig geklärt ist dagegen die Frage, inwieweit eine *quantitative* Analyse auf röntgenspektroskopischem Wege durchgeführt werden kann. In dieser Hinsicht sind die Mineralanalysen von Hadding[2]) recht bemerkenswert; das durch Schätzung der Linienintensität im Röntgenspektrum ermittelte Mengenverhältnis wird mit dem chemisch-analytisch gefundenen verglichen: „Die Stärke der Spektrallinien ist dem prozentualen Gehalt der Grundstoffe im Präparat nicht direkt proportional. Auch sehr kleine Mengen von einem Stoff geben sich durch verhältnismäßig deutliche Linien zu erkennen.“

Einige Fälle bedeutender Abweichungen des Röntgenbefundes vom Ergebnis der chemischen Bestimmung des Mengenverhältnisses sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei die Werte für Cer nach Hadding = 10 gesetzt worden sind.

Tabelle 1.

Mengenverhältnisse der Elemente im Monazitsand.

	Chemische Analyse	Röntgenspektroskopie	
Cer	10	10	*L*-Serie
Thorium	2	5	*L*-Serie
Blei	0,1	5	*L*-Serie
Eisen	0,1	4	*K*-Serie
Yttrium	0,2	4	*K*-Serie
		7 (Gadolinium)	*L*-Serie

---

1) M. Siegbahn, A. E. Lindh u. N. Stensson, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 61. 1921.

2) A. Hadding, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. S. 195. 1922.

Als Ursache dieser Abweichungen kommen unseres Erachtens folgende Punkte in Betracht:

1. Vergleich der Intensität von Linien, welche verschiedenen Serien angehören; zum Beispiel Cer (*L*-Serie) und Eisen (*K*-Serie).

2. Verstärkung der Linienintensität gewisser Elemente dadurch, daß ihre Eigenstrahlung durch die Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials angeregt wird; in Tab. 1 z. B. Gadolinium, dessen *L*-Serie durch die *K*-Strahlung der Kupfergrundplatte der Antikathode angeregt wird.

3. Verschiedenheit der Anregungsfunktion der Atome und verschiedene photographische bzw. ionisierende Wirkung bei gleicher Intensität.

4. Überschätzung der Linienintensität von Elementen, die nur in geringer Menge vertreten sind, dadurch, daß die als Bezugslinien gewählten stark geschwärzten Linien der Hauptbestandteile infolge der Form der Schwärzungskurve[1]) eine der Intensität längst nicht mehr proportionale Schwärzung aufweisen. Die photographische Platte ist nicht in der Lage, Intensitätsverhältnisse von der hier vorkommenden Größenordnung richtig wiederzugeben.

5. Verschieden große Absorption der Eigenstrahlungen der Atome innerhalb des zu analysierenden Stoffes; die Intensität kurzwelliger Linien gibt Anlaß zu einer Überschätzung des Gewichtsanteiles des betreffenden Elementes (Blei, Thorium, Yttrium in Tab. 1). Besonders verwickelte Verhältnisse beim Vorkommen zweier im periodischen System benachbarter Elemente, von denen das eine die Eigenstrahlung des anderen selektiv absorbiert.

6. Verschiedene Verdampfungstemperatur der Elemente bzw. ihrer Verbindungen. Die flüchtigeren Bestandteile des Untersuchungsstoffes erleiden während der Expositionsdauer eine Verminderung ihrer Menge infolge der starken Erwärmung durch die auftreffenden Kathodenstrahlen, so daß die entsprechenden Spektrallinien zu schwach sind (vgl. § 7).

Während die Fehlerquellen 2 und 4 durch Verwendung von Aluminium als Antikathodenmaterial und durch Ionisationsmessung der Linienintensitäten ausgeschaltet werden können,

---

1) R. Glocker u. W. Traub, Phys. Zeitschr. **22**. S. 345. 1921.

bedeuten Punkt 5 und 6 eine prinzipielle in der Natur des Verfahrens begründete Schwierigkeit. Es erschien uns daher empfehlenswert, die Lösung der Aufgabe einer *quantitativen* Röntgenspektralanalyse auf anderem Wege zu versuchen, nämlich durch Intensitätsmessungen im Absorptionsspektrum.[1])

§ 1. Theoretische Grundlagen.

Zwischen dem Kristall des Röntgenspektrometers und der photographischen Platte bzw. der Ionisationskammer befindet sich der zu untersuchende Stoff in beliebig fester oder flüssiger Form (Pulver, Lösung, Blech). Sei P g die Menge, die von einem Röntgenstrahlenbündel von 1 qcm Querschnitt durchstrahlt wird, so lautet die Aufgabe: Es ist die vom gleichen Röntgenstrahlenbündel durchstrahlte Menge p g eines in dem Stoff enthaltenen Elementes zu bestimmen.

Die Schwächung des Röntgenstrahlenbündels beim Durchgang durch die absorbierende Schicht des Stoffes läßt sich zerlegen in zwei Faktoren:

Wirkung der Atome des betr. Elementes $e^{-p\cdot\frac{\mu}{\varrho}}$,

Wirkung der Atome aller übrigen in dem Stoff enthaltenen Elemente $e^{-(P-p)\frac{\mu'}{\varrho'}}$,

wobei μ/ϱ und μ'/ϱ' die Schwächungskoeffizienten pro Masseneinheit sind. Daß die Größe μ'/ϱ' nicht direkt zu ermitteln ist, ist für die folgende Ableitung ohne Belang.

Bezeichnet man nun die photographisch oder jontometrisch gemessene Intensität des kontinuierlichen Spektrums in unmittelbarer Nachbarschaft der Absorptionskante λ_A des betr. Elementes mit

---

1) Die Veröffentlichung dieser im Juli 1923 abgeschlossenen Untersuchungen hat sich aus äußeren Gründen verzögert. Eine vorläufige Veröffentlichung erfolgte im April 1923 auf dem Röntgenkongreß (Verh. d. Dtsch. Röntgenges. 14. S. 90. 1923). Wie der eine von uns im August 1923 anläßlich eines Besuches von Hrn. **W. Stenström** hörte, hat **W. Fricke** schon früher auf die Möglichkeit hingewiesen, eine quantitative Analyse auf dem Absorptionsspektrum aufzubauen, ohne jedoch diesen Gedanken im einzelnen weiter zu verfolgen (Fys. Tidskr. 18. S. 80. 1919/20.

i_1 vor Einschalten des Stoffes für $\lambda > \lambda_A$
i_2 „ „ „ „ „ $\lambda < \lambda_A$
I_1 nach „ „ „ „ $\lambda > \lambda_A$
I_2 „ „ „ „ „ $\lambda < \lambda_A$

so ergibt sich die Beziehung

$$I_1 = i_1 e^{-p \frac{\mu_1}{\varrho}} e^{-(P-p)\frac{\mu_1'}{\varrho'}} \tag{1a}$$

und

$$I_2 = i_2 e^{-p \frac{\mu_2}{\varrho}} e^{-(P-p)\frac{\mu_2'}{\varrho'}}, \tag{1b}$$

wobei die Indizes 1 und 2 für μ/ϱ analog den Indizes von i und I gewählt sind.

Je näher nun an der Absorptionskante[1]) gemessen wird, mit um so größerer Genauigkeit gilt

$$i_1 = i_2$$

$$\frac{\mu_1'}{\varrho'} = \frac{\mu_2'}{\varrho'},$$

so daß

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\left(\frac{\mu_2}{\varrho} - \frac{\mu_1}{\varrho}\right)p} \tag{2a}$$

wird, oder abgekürzt

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-c \cdot p}. \tag{2b}$$

I_2 und I_1 wird gemessen; die gesuchte Masse des im Strahlengang befindlichen Elementes p g/qcm[2]) ist berechenbar, sobald die charakteristischen Konstanten c für die verschiedenen Elemente zahlenmäßig bekannt sind.

Die Größe $I_2/I_1 = f$ wird im folgenden kurz als Sprungfaktor bezeichnet werden.

Es können Fälle auftreten, in denen es nicht gestattet ist, $i_1 = i_2$ zu setzen (z. B. Ag- und Br-Kante bei photographischer Messung, Edelgase bei Ionisationsmessung). Die Gl. (2b) lautet dann

---

[1]) Die von A. E. **Lindh** (Zeitschr. f. Phys. 6. S. 303. 1921) nachgewiesene Feinstruktur der Absorptionsbandkante kommt bei den hier untersuchten höheratomigen Elementen nicht zum Ausdruck.

[2]) Aus Gl. (2a) und (2b) ergibt sich für c die Dimension [$\text{g}^{-1}\,\text{cm}^2$], also für p die Dimension [g cm^{-2}].

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{i_2}{i_1} e^{-c \cdot p}. \tag{3}$$

Aus zwei Aufnahmen mit zwei bekannten, aber verschieden großen Konzentrationen p und p' kann sowohl i_2/i_1 als auch die charakteristische Konstante c gefunden werden.

Da die gesuchte Größe p als Exponent einer e-Funktion auftritt, ist es sehr ungünstig, die Dicke der einzuschaltenden Schicht so klein zu machen, daß nur niedere Werte des Sprungfaktors f vorkommen. In Fig. 1 ist als Abszisse die Größe des Sprungfaktors f, als Ordinate das Verhältnis des prozentualen Fehlers des Resultates p zum prozentualen Fehler der gemessenen Größe f aufgetragen. Man sieht, daß für Sprungfaktoren kleiner als 0,4 der prozentuale Fehler im Resultat kleiner ist als der Meßfehler bei f.

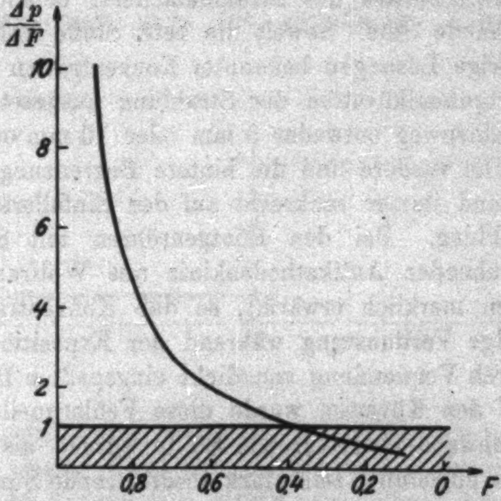


Fig. 1.

Andererseits wird dieser Möglichkeit, den Versuchsfehler zu vermindern, durch die Erhöhung der Expositionszeit bei Vermehrung der absorbierenden Schichtdicke eine gewisse obere Grenze gesetzt.

§ 2. Versuchsanordnung und Meßfehler.

Mit Rücksicht auf bereits vorhandene Apparate wurden die Spektralmessungen auf photographisch-photometrischem Wege durchgeführt. Als Strahlungsquelle dienten technische Coolidgeröhren, welche an einem Hochspannungsgleichrichter¹) betrieben wurden. Zur spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlen wurde ein Seemannspektrograph neuer Bauart mit Steinsalzkristall²) benutzt, meist in Lochkamerastellung mit 0,3 mm Spaltweite.

Unmittelbar hinter der Spaltblende, an der Stelle des kleinsten Querschnittes des Strahlenfächers, befand sich der zu untersuchende Stoff. Soweit die betr. Stoffe löslich waren, wurden wäßrige Lösungen bekannter Konzentration hergestellt und in Hartgummiküvetten der Strahlung ausgesetzt, derart, daß der Strahlenweg entweder 5 mm oder 10 mm oder 20 mm lang war. Die vordere und die hintere Begrenzungswand der Küvetten stand immer senkrecht auf der Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung. Bei den Röntgenröhren mit Strahlungskühlung (glühender Antikathodenklotz aus Wolfram) wurden die Lösungen merklich erwärmt, so daß Konzentrationsänderungen infolge Verdunstung während der Expositionszeit auftraten. Durch Verwendung von dicht eingepaßten Hartgummideckeln auf den Küvetten wurde diese Fehlerquelle behoben.

Sehr schwach absorbierende Stoffe wurden als Pulver in die Küvetten eingefüllt; sehr stark absorbierende Stoffe wurden zunächst in Lösung gebracht und dann in bekannter Menge mit Filtrierpapierblättern aufgesogen. Glasproben, Metallbleche usw. wurden direkt untersucht, wobei die von 1 qcm Strahlenquerschnitt getroffene Masse des Stoffes aus der Messung der Oberfläche und der Gesamtmasse des Stückes errechnet wurde.

Bei manchen Versuchsreihen befand sich der zu analysierende Stoff vor dem Spektrographen im Strahlengang des primären Strahlenbündels. Ein systematischer Einfluß der Stellung der Küvette vor oder hinter dem Kristall war nicht wahrnehmbar.

---

1) Transverterapparat von **Koch** und **Sterzel**, Dresden.

2) Hrn. Dr. **Seemann** sind wir für Überlassung eines besonders guten Steinkristallsalzes zu Dank verpflichtet.

Der Abstand der photographischen Platte von der auf den Kristall aufgesetzten Schneide betrug in den meisten Fällen 42 cm, so daß eine Entfernung von 1 mm auf der Platte 0,0133 Ångströmeinheiten 1) entsprach. Als photographisches Material wurden Hauffröntgenplatten ohne Verstärkungsschirm verwandt, weil deren Schwärzungsgesetz aus einer früheren Untersuchung 2) bekannt war. Auf Einhaltung genau gleicher Entwicklungsweise (Adurolentwickler der früher mitgeteilten Konzentration, Temperatur 18 bis 19 Grad, Entwicklungszeit $4^1/_2$ Min.) wurde große Sorgfalt verwandt. Durch Kontrollaufnahmen mit Schwärzungsmarken wurde von Zeit zu Zeit geprüft, wie weit sich der geradlinige Anfangsteil der Schwärzungskurve erstreckte; die Grenze lag stets über $S = 0{,}6$. Innerhalb dieses Bereiches wurden daher beim Ausphotometrieren die Intensitäten direkt proportional den gemessenen Schwärzungen angenommen.

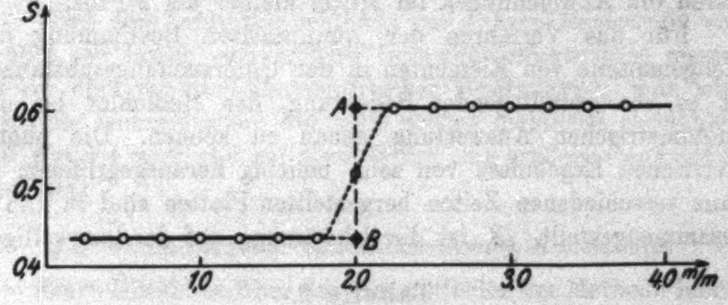


Fig. 2.

Photometriert wurden die Platten mit einem von der Notgemeinschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten **Hartmann**schen Mikrophotometer zunächst unter Benützung von Schwärzungskeilen 3), die mit einer **Hartmann**schen Normalschwärzungsskala geeicht waren, später mit Hilfe eines in den Strahlengang des einen Mikroskopes eingebauten Nicolsystems. Beiderseits der Absorptionsbandkante wurde in

---

1) Solange Ag 2φ genähert $= 2 \sin \varphi$ ist.

2) R. **Glocker** u. W. **Traub**, a. a. O.

3) Herrn Prof. Dr. **Rosenberg** in Tübingen danken wir auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Herstellung der benützten Schwärzungskeile.

Abständen von $^1/_4$ mm eine Strecke von je 2 mm ausgemessen (in jeder Stellung drei Ablesungen beim Hin- und drei beim Rückweg des Plattenschlittens). Die Schwärzung an der Stelle der Absorptionsbandkante AB wurde in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise extrapolatorisch bestimmt.

$$S_1 = 0{,}602,$$
$$S_2 = 0{,}436, \qquad \text{Schleier} = 0{,}16.$$
$$\text{Somit Sprungfaktor } f = \frac{0{,}276}{0{,}442} = 0{,}624.$$

Sämtliche Platten wurden nach einigen Tagen nochmals photometriert. Bei einer im Sommer 1924 durch einen anderen Beobachter vorgenommenen Nachphotometrierung waren die Abweichungen im Mittel kleiner als 2 Proz.

Für das Verfahren der quantitativen Bestimmung der Mengenanteile von Elementen in den Untersuchungssubstanzen ist es von grundlegender Bedeutung, den Meßfehler bei der photometrischen Auswertung genau zu kennen. Die photometrischen Ergebnisse von zehn beliebig herausgegriffenen zu ganz verschiedenen Zeiten hergestellten Platten sind in Tab. 2 zusammengestellt. (S_1 ist die Schwärzung auf der langwelligen Seite des Absorptionssprunges; f die Größe des Sprunges und p die gesuchte Menge des Elementes.) Berücksichtigt man, daß f als Verhältnis zweier photometrisch gemessener Größen

Tabelle 2.

Platte Nr.	S_1	f	Unterschied zwischen dem größten und kleinsten Wert von f, ausgedrückt in Proz.	Größter Fehler bei der Bestimmung von p in Proz.
49	0,79	0,558	1,6	2,7
50	0,66	0,358	3,7	3,5
63	0,37	0,580	3,2	5,1
64	0,40	0,79	3,5	14
148	0,66	0,657	1,1	2,6
145	0,55	0,619	1,3	2,7
150	0,48	0,612	4,0	8,4
52	0,55	0,66	1,7	4,5
36	0,73	0,74	2,0	6,6
87	0,55	0,558	1,8	3,1
		im Mittel	2,4	im Mittel 5,3
Serie von 10 anderen Platten		„ „	2,2	„ „ 5,5

erhalten wird, so daß sich in ungünstigen Fällen die beiden Fehler der einzelnen Messung addieren, so erscheint das Resultat, daß der größte und kleinste Wert der Sprunggröße f bei wiederholter Messung sich durchschnittlich um 2,4 Proz. unterscheidet, als recht günstig. Die Gegenüberstellung der zugehörigen prozentualen Abweichung des Resultates p (gesuchte Menge) zeigt, wie wenig zweckmäßig die Benützung kleiner Absorptionssprünge ist; wegen des Überganges über die e-Funktion (siehe § 1) wird der Meßfehler in seiner Wirkung auf das Resultat vervielfacht. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung von p ist, soweit er durch Photometrierfehler veranlaßt wird, von der Größenordnung ± 2 Proz., wenn nur Platten mit $f < 0,7$ benützt werden.

Wird eine Ionisationsmethode zur Intensitätsmessung verwendet, so lassen sich größere Intensitätsunterschiede messen als bei photgraphisch-photometrischer Bestimmung; man wird dann die Konzentration des betr. Stoffes möglichst so wählen, daß $f < 0,4$ wird und auf diese Weise eine größere Genauigkeit erreichen.

§ 3. Ermittlung der charakteristischen Konstanten.

Einen Überblick über den Gesamtfehler der Methode liefert eine Reihe von Bariumbestimmungen, die an Bariumchloridlösungen[1]) verschiedener Konzentration ausgeführt wurde (Fig. 3).

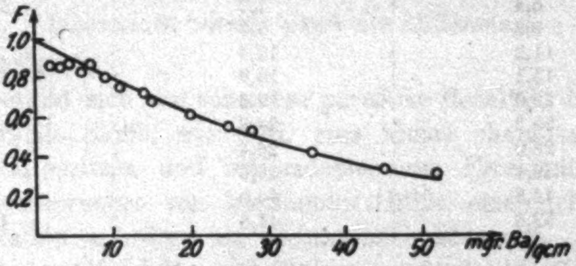


Fig. 3.

Ordinate ist der photometrisch erhaltene Wert für den Sprungfaktor f, Abszisse die Masse Barium, bezogen auf den Einheitsquerschnitt des Strahlenbündels.

---

1) Präparat pro analysi von Merck, auf chemische Reinheit geprüft.

Die Versuchsdaten waren folgende:
Stromstärke der Röntgenröhre 5 M.-A.
Spannung „ „ 65000 Volt.
Expositionszeit 80—135 Minuten.
Schwenkbereich des Spektrographen 2 Grad von 0,23—0,43 Å.-E.
Fokusdistanz der Platte 70 cm.
10-mm-Küvette.

Wie man sieht, lassen sich, abgesehen von den ganz kleinen Bariumkonzentrationen, die Versuchspunkte gut durch eine Exponentialkurve darstellen, als deren Exponenten sich 24 ergibt. Die Konstante des Bariums ist somit

$$c_{Ba} = 24.$$

In Tab. 3 sind die prozentualen Abweichungen des mit $c = 24$ berechneten und des experimentell gemessenen Wertes für die Bariummenge enthalten und zwar unter Weglassung der für die Messung ungeeigneten, ganz kleinen Konzentrationen 1,9 und 2,8 mg/qcm.

Tabelle 3.

Bariummenge		Differenz in Proz.
tatsächlich vorhanden mg/qcm	spektroskop. bestimmt mg/qcm	
4,5	5,83	+ 30
6,4	7,7	+ 20
9,2	9,0	− 2,2
11,2	12,4	+ 10,7
15,1	16,9	+ 11,9
20,0	19,6	− 2,0
25,2	24,3	− 3,6
28,0	26,4	− 5,7
36,4	36,6	+ 0,6
44,8	44,0	− 1,8
52,6	46,5	− 11,6

Im Durchschnitt beträgt die Abweichung zwischen spektroskopisch bestimmtem und tatsächlichem Bariumgehalt, unter Weglassung der beiden ersten besonders ungünstigen Werte, nur 5$^1/_2$ Proz. Die besonders großen Meßfehler bei den geringen Bariumkonzentrationen (4,5 und 6,4 mg/qcm) lassen sich durch Verwendung von Küvetten mit größerem Strahlenweg praktisch vermeiden.

In analoger Weise wurden in der 5-mm-Küvette bei 13 M.-A. Stromstärke und 40000 Volt Spannung Aufnahmen mit Ammoniummolybdatlösungen verschiedener Konzentration (Expositionszeit 100—165 Minuten) angefertigt. Als Wert für die charakteristische Konstante ergab sich

$$c_{\mathrm{Mo}} = 69.$$

Wie ein Vergleich der Fig. 3 und 4 lehrt, genügt bei Molybdän schon $^1/_3$ der Konzentration des Bariums, um einen Absorptionssprung gleicher Größe hervorzurufen. Diese Beobachtung ist aus Gleichung 2a und 2b leicht zu erklären. Mit fortschreitender Atomzahl des untersuchten Elementes werden die Schwächungskoeffizienten μ_2/ϱ und μ_1/ϱ immer kleiner, da λ_A immer mehr ins Gebiet der kurzen Wellen vorrückt; infolgedessen nimmt dann die Differenz $c = \frac{\mu_2}{\varrho} - \frac{\mu_1}{\varrho}$ zahlenmäßig ab.

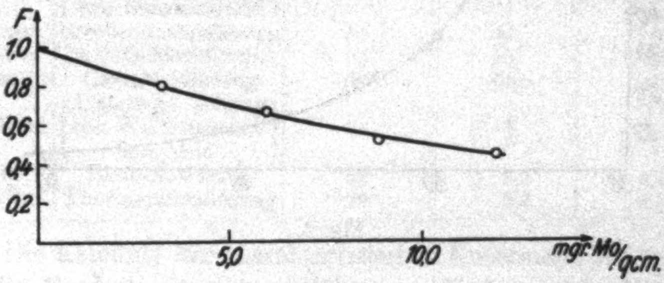


Fig. 4.

So ergibt sich das scheinbar paradoxe Resultat, daß stark absorbierende Stoffe, wie Blei, eine kleine charakteristische Konstante besitzen und infolgedessen zur Erreichung eines Absorptionssprunges von bestimmter Größe eine viel höhere Konzentration erfordern als leichtatomige Elemente.

Außer an Molybdän und Barium wurden an den in Tab. 4 verzeichneten Elementen im Bereich der Atomzahlen $Z = 42$ bis 90 Bestimmungen der charakteristischen Konstanten ausgeführt, so daß mit Hilfe der Kurve Fig. 5 für sämtliche Elemente mit höheren Atomgewichten als Molybdän die zur absorptionsspektroskopischen Bestimmung erforderlichen Zahlenwerte von c intrapolatorisch ermittelt werden können.

Zinn wurde sowohl in metallischer Form, als auch in angesäuerter Lösung seines Chlorsalzes angewandt; wie zu erwarten war, stimmten die erhaltenen Werte für c innerhalb der Versuchsfehler überein.

Auf Verwendung reinster Substanzen wurde großer Wert gelegt. Zumeist wurden Mercksche Präparate pro analysi verwandt. Soweit dies nicht der Fall war, wurde die Reinheit der Untersuchungsstoffe[1]) von dem einen von uns auf chemisch-analytischem Wege geprüft.

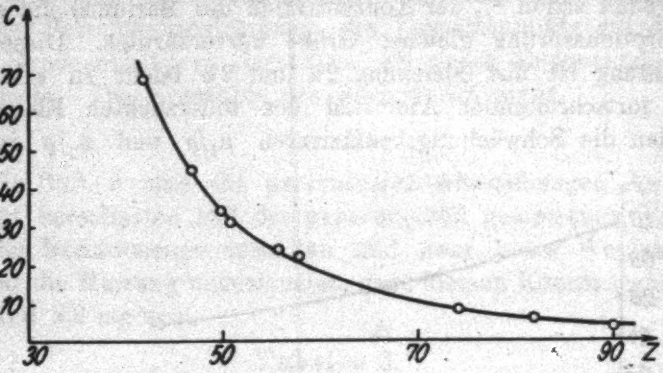


Fig. 5.

Aus dem Absorptionsgesetz[2]) ergibt sich, wenn man näherungsweise λ_A proportional mit $1/Z^2$ ansetzt, was für höheratomige Elemente gestattet ist, für den Gang von c mit der Atomzahl Z ungefähr

$$c \text{ proportional } \frac{1}{Z^3}.$$

In der letzten Spalte der Tab. 4 sind die auf Grund des Absorptionsgesetzes berechneten Werte von c angegeben. Direkte experimentelle Bestimmungen der Absorptions- bzw. Schwächungskoeffizienten beiderseits der K-Absorptionsbandkante liegen nur für die Elemente Molybdän und Silber vor[1]): es ist $c = \frac{\mu_2}{\varrho} - \frac{\mu_1}{\varrho} = 72$ für Mo und $= 53$ für Ag.

---

[1]) Hrn. Prof. Wilke-Dörfurt und Hrn. Dr. d'Ans von der Auergesellschaft haben wir für Überlassung reiner Wolframsalze und reiner seltener Erden (La, Ce) bestens zu danken.

[2]) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66. 1918.

Tabelle 4.

K-Absorptionskanten.

Element	Angewandt als	Atomzahl Z	Charakterist. Konstante c experimentell	Charakterist. Konstante c berechnet
Molybdän	Ammoniummolybdatlösung	42	69	73
Silber	Silberfolie	47	45	51
Zinn	Zinnfolie Salzsaure Lösung von Stannichlorid	50	34	—
Antimon	Brechweinsteinlösung	51	31	—
Barium	Bariumchloridlösung	56	24	26,7
Cer	Cerchloridlösung	58	22,5	—
Wolfram	Alkalische Lösung von Wolframsäureanhydrid	74	8	—
Blei	Bleinitratlösung	82	5,7	6,1
Thorium	Thoriumnitratlösung	90	3,2	4,3

Die Kenntnis der charakteristischen Konstanten ermöglicht es, die Mindestmengen zu bestimmen, die bei jedem Element erforderlich sind, um auf der photographischen Platte einen eben noch deutlich wahrnehmbaren Absorptionssprung hervorzurufen (Schwärzungsunterschied der Spektralbereiche beiderseits der Absorptionskante 5 Proz.).

Tabelle 5.

Mindestmenge in mg/qcm zur Erzeugung eines eben noch deutlich wahrnehmbaren *K*-Absorptionssprunges.

Mo	0,7	Ce	2,2
Ag	1,1	W	6,3
Sn	1,5	Pb	9,0
Sb	1,6	Th	16
Ba	2,1		

Die Photometrierung der Platten mit Absorptionssprüngen sehr hochatomiger Elemente, wie Blei und Thorium, wird durch die starke lokale Veränderung der spektralen Energieverteilung — man befindet sich hier schon auf dem abfallenden, kurzwelligen Teil der Energiekurve — erschwert, so daß die *c*-Werte nur geringere Genauigkeit besitzen als bei den anderen Elementen.

---

[1] F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 18. S. 13. 1921.

Berücksichtigt man ferner, daß immer relativ große Mengen dieser Elemente in dem zu untersuchenden Stoff vorhanden sein müssen, um deutliche Sprünge zu erhalten, so erscheint es günstiger, die absorptionsspektroskopische Bestimmung der sehr hochatomigen Elemente an einer Absorptionskante der *L*-Serie vorzunehmen. Solche Bestimmungen wurden für Thorium und Uran ausgeführt an der langwelligsten Absorptionskante der *L*-Serie (Tab. 6.)

Tabelle 6.

L_1-**Absorptionskanten.**

Element	Angewandt als	Atomzahl Z	Charakterist. Konstante c
Thorium	Thoriumnitratlösung	90	50
Uran	Urannitratlösung	92	45

Die erforderlichen Mindestmengen zur Erzeugung eines Schwärzungsunterschiedes von 5 Proz. beiderseits der Absorptionskante sind

1,0 mg/qcm Thorium bzw.
1,1 „ Uran.

Da das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten beiderseits der Sprungstelle an den *K*-Absorptionskanten mehr als doppelt so groß ist wie an den *L*-Absorptionskanten, so sind die *K*-Absorptionskanten zur Bestimmung kleiner Mengen an und für sich geeigneter; man wird daher die *L*-Absorptionskanten nur bei den ganz schweratomigen Elementen zur Messung benutzen.

§ 4. Einfluß der Spannung.

Die Meßergebnisse können in zweifacher Weise durch die an der Röntgenröhre liegende Spannung beeinflußt werden, nämlich

1. durch rasch verlaufende, unregelmäßige Schwankungen,
2. durch absichtliche Veränderungen des Scheitelwertes.

1. Schwankungen der Primärspannung des Röntgenapparates während der Expositionsdauer sind ohne störenden Ein-

fluß, wenn dem Strahlenbündel genügend oft Gelegenheit gegeben wird, den für die Messung wichtigen Spektralbereich zu durchlaufen. Bei dem benutzten Seemannspektrographen dauerte die Schwenkung um einen Spektralbezirk von 0,2 Å.-E. herum etwa $^1/_2$ Minute, so daß während der $1^1/_2$- bis 3stündigen Expositionszeit die photographische Platte einige Hundertmal überstrichen wurde.

2. Der Scheitelwert der an der Röhre liegenden Spannung ist so nieder zu halten, daß in dem zu photometrierenden Gebiet keine Überlagerung durch das Bremsspektrum zweiter Ordnung erfolgen kann. Ferner ist das Auftreten von Emissionslinien in dem wichtigen Teil des Spektrums durch Verwendung geeigneten Antikathodenmateriales zu vermeiden. Sämtliche Elemente mit größeren Atomzahlen als $Z = 40$ lassen sich mit Hilfe von Wolfram- und Molybdänantikathoden untersuchen.

Andererseits ist es aus folgenden Gründen nicht zweckmäßig, die Spannung zu nieder zu halten: Die gesamte Intensität des Bremsspektrums wächst ungefähr proportional mit dem Quadrat der Röhrenspannung; Erhöhung der Spannung bedeutet Ersparnis an Expositionszeit. Die Photometrierung der Platten wird erleichtert, wenn die Energieverteilung im Spektrum in der Umgebung der Absorptionskante nahezu konstant ist (vgl. Fig. 2), was erst dann der Fall ist, wenn der Scheitelwert der Röhrenspannung beträchtlich größer ist als die erforderliche Mindestspannung zur Erregung der Wellenlänge λ_A.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß Veränderungen des Scheitelwertes der Spannung innerhalb der eben erwähnten Grenzen auf das Ergebnis der Photometrierung ausüben, wurden drei Serien von Aufnahmen mit verschiedenen Spannungen hergestellt. Die näheren Angaben einer als Beispiel herausgegriffenen Serie sind in Tab. 7 enthalten.

Tabelle 7.

Zwei Zinnfolien = 13,4 mg/qcm Sn.

Platte Nr.	Scheitelwert der Röhrenspannung	Sprungfaktor f
98	40 K.-V.	$0{,}62_4$
97	50 „	$0{,}63_2$
96	60 „	$0{,}64_4$

Die Aufnahmen wurden mehrmals wiederholt und von verschiedenen Personen photometriert. Immer ergab sich ein systematischer Einfluß derart, daß mit steigender Spannung der Sprungfaktor zunimmt. Praktisch ist dieser Einfluß ohne Bedeutung, da bei einer Spannungssteigerung auf das 1,5fache die Änderung im Sprungfaktor nur 3 Proz. beträgt. Die Ursache der Erscheinung ist wohl darin zu suchen, daß beim Hinzutreten kurzwelligerer Strahlen die diffuse, zerstreute Strahlung des Kristalles zunimmt und sich als leichter Schleier über das Spektrum lagert. Da der eigentliche chemische Schleier der Platte außerhalb des Spektrums gemessen und von den photometrierten Schwärzungswerten in Abzug gebracht wird, so wird eine solche zusätzliche, nur über das Spektrum selbst sich ausdehnende, schwache Beschleierung bei der photometrischen Messung nicht mit berücksichtigt werden können, was zur Folge hat, daß der Wert für f zu groß gefunden wird.

§ 5. Einfluß fremder Beimengungen.

Fremde Beimengungen können auf die Messung in doppelter Hinsicht einen Einfluß ausüben:

1. Ist in einem Stoff außer dem zu bestimmenden Element ein ihm im periodischen System benachbartes Element vorhanden, so kann der Zwischenraum zwischen den beiden Absorptionskanten möglicherweise zu einer sicheren Bestimmung der photographischen Intensität nicht ausreichen. Bei dem benutzten Spektrographen mit einer Auflösung von 0,0133 Å.-E. = 1 mm auf der Platte konnte bei einer Spaltweite von 0,3 mm Barium und Lanthan, deren Absorptionskanten etwa 1 mm auseinanderliegen, noch eben photometriert werden, während eine Messung in dem nur $^1/_3$ mm breiten Raum zwischen den Kanten von Iridium und Platin nicht mehr möglich war. Hier ist eine Steigerung des Auflösungsvermögens des Spektrographen erforderlich.

2. Die Frage, ob einer bestimmten, gegebenen Menge eines durchstrahlten Elementes immer ein Absorptionssprung von gleicher Größe, ganz unabhängig von den anderen Bestandteilen des Stoffes entspricht, läßt sich zunächst an Hand der Gl. (1a) und (1b) theoretisch beantworten.

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Intensität im Spektrum in der Nähe der Absorptionskante ohne Einschalten der absorbierenden Stoffe konstant $= i$ ist, so erhält man nach dem Einschalten der Stoffe eine von Wellenlänge zu Wellenlänge sich ändernde Intensität im Spektrum, nämlich auf der langwelligen Seite der Absorptionsbandkante

$$I = i\,e^{-p\frac{\mu_1}{\varrho}}\,e^{-(P-p)\frac{\mu_1'}{\varrho'}}, \tag{4a}$$

auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsbandkante

$$I = i\,e^{-p\frac{\mu_2}{\varrho}}\,e^{-(P-p)\frac{\mu_2'}{\varrho'}}, \tag{4b}$$

wobei μ_1, μ_2, μ_1', μ_2' Funktionen der Wellenlänge sind.

Um einen Überblick darüber zu erhalten, wie groß der Fehler in der Messung des Sprungfaktors ist, wenn nicht unmittelbar an der Absorptionsbandkante photometriert wird, wurde die Änderung der Intensität mit der Wellenlänge als Folge der Absorption 1. der Atome des zu bestimmenden Elementes allein, 2. der Atome des betr. Elementes + der Atome der fremden Beimengungen mit Hilfe des Absorptionsgesetzes berechnet (Tab. 8).

Tabelle 8.

0,013 g/qcm Zinn + 0,800 g/qcm Aluminium;
Absorptionswirkung der fremden Beimengung 9fach für $\lambda > 0{,}42$ Å.-E.

Wellenlänge	Abstand von der Mitte des Absorptionssprunges auf der photogr. Platte	Zinn	Zinn + Aluminium
0,420 Å.-E.	0 mm	$f = 0{,}632$	$f = 0{,}632$
0,418/0,422 „	0,15 „	0,638	0,652
0,414/0,426 „	0,45 „	0,650	0,688
0,409/0,431 „	0,83 „	0,663	0,744
0,404/0,436 „	1,20 „	0,678	0,800
0,399/0,441 „	1,58 „	0,688	0,857

0,20 g/qcm Zinn + 0,400 g/qcm Barium:
Absorptionswirkung der fremden Beimengung 27fach für $\lambda > 0{,}42$ Å.-E.

Wellenlänge	Abstand von der Mitte des Abs.-Sprunges auf der photogr. Platte	Zinn	Zinn + Barium
0,420 Å.-E.	0 mm	$f = 0{,}50$	$f = 0{,}50$
0,418/0,422 „	0,15 „	0,504	0,545
0,414/0,426 „	0,45 „	0,516	0,70
0,409/0,431 „	0,83 „	0,531	0,92

Befindet sich nur Zinn im Strahlengang, so beträgt der Fehler in *f*, wenn man statt an der Sprungstelle rechts und links je $^1/_2$ mm davon entfernt photometriert, nur 3 Proz. Tritt noch die Absorption einer fremden Beimengung von neunfachem Absorptionsäquivalent hinzu, so beträgt der Fehler etwa 10 Proz., um schließlich auf 40 Proz. anzusteigen, wenn das Absorptionsäquivalent der fremden Bemengungen das 27fache ausmacht.

Je größer also die Absorptionswirkung der fremden Beimengung ist, desto näher muß beim Photometrieren an den Absorptionssprung selbst herangegangen werden, das heißt desto größer muß das Auflösungsvermögen der spektrographischen Anordnung sein.

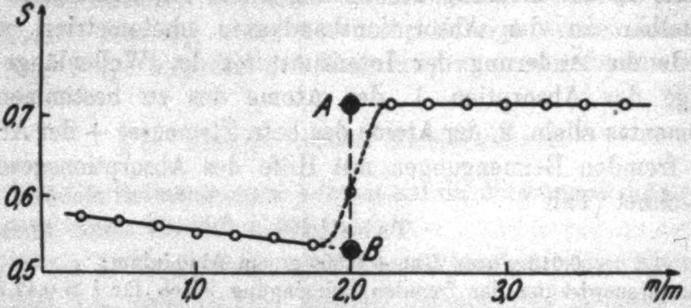


Fig. 6.

Bei einer Spaltweite von 0,3 mm (Lochkamerамethode) wird durch den Einfluß der Spaltbreite schon die Intensität an den Stellen $\lambda = 0{,}418/0{,}422$ etwas gefälscht werden. Man muß daher erwarten, daß bei stark absorbierenden Zusätzen der ermittelte Wert von *f* größer, d. h. die Schwärzungsdifferenz an der Sprungstelle kleiner ist als im Falle des Fehlens der fremden Beimengungen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurden verschiedene Versuche angestellt.

Bariumchlorid wurde mit der fünffachen und mit der 20fachen Menge Chlorcalcium vermischt und die Größe des Bariumsprunges bestimmt. Ferner wurden zu Zinnfolien dicke Aluminiumbleche hinzugefügt, um den Einfluß auf die Größe des Zinnsprunges zu untersuchen. Endlich wurden vor die mit Bariumchloridlösung gefüllte Küvette Zinnfolien gelegt und wieder die Größe des Bariumsprunges gemessen. Das prinzipiell Wichtige dieser mehrfach wiederholten Versuche ist zu Tab. 9 zusammengestellt. Den Schwärzungsverlauf der zweiten Aufnahme in Tab. 9 zeigt Fig. 6. Der Anstig nach der kurzwelligen Seite läßt erkennen, daß eine fremde Beimengung von beträchtlicher Absorptionswirkung vorliegt.

Tabelle 9.

Mischungsverhältnis Element + fremde Beimengung	Absorptionsäquivalent der fremden Beimengung $\dfrac{(P - p\frac{\mu_1'}{\varrho'}}{p\frac{\mu_1}{\varrho}}$	Änderung des Sprungfaktors *f* in Proz.
11,2 mg/qcm Ba + 77,2 mg/qcm Ca	3	2 (Ba)
18,6 mg/qcm Ba + 26,8 mg/qcm Sn	6	3 (Ba)
13,4 mg/qcm Sn + 810 mg/qcm Al	9	4 (Sn)
13,4 mg/qcm Sn + 1350 mg/qcm Al	15	7 (Sn)

Die Versuche bestätigen die theoretisch zu erwartende Zunahme von *f* (d. h. Abnahme der Schwärzungsdifferenz) an der Sprungstelle mit zunehmender Absorption der fremden Beimengungen, wobei es einzig auf das Produkt aus Masse und Massenabsorptionskoeffizient und nicht auf die Art der Atome ankommt.

Beim Vorhandensein stark absorbierender fremder Beimengungen liefert die Methode somit zu kleine Werte für den prozentualen Gehalt des Stoffes an dem betreffenden Element. Praktisch ist diese Einschränkung nicht von so großer Bedeutung, wie sie auf den ersten Blick zu sein scheint:

1. Der Fehler kann mit Hilfe der Tab. 9 näherungsweise berechnet werden. Da man bei quantitativen Röntgenanalysen immer für die Bestimmungen eines Elementes ungefähr gleiche Spannung, Stromstärke, Entwicklungsdauer usw. anwenden wird, so kann man aus der Schwärzung des Spektrogrammes auf der langwelligen Seite durch einen Vergleich mit der Schwärzung, die sonst bei Anwendung des betr. Elementes allein auftritt, die Größenordnung der Absorption der fremden Beimengung abschätzen; es ist nämlich die zu Erreichung gleicher Schwärzung

erforderliche Expositionszeit $= \frac{1}{e^{-(P-p)\frac{\mu_1'}{\varrho}}}$, wobei der Exponent die gesuchte Absorptionswirkung der fremden Beimengungen darstellt. Die Absorptionswirkung des gesuchten Elementes ergibt sich näherungsweise aus dem durch Photometrierung des Sprunges erhaltenen Wert für p und aus dem Absorptionskoeffizienten.[1])

2. Bei stark absorbierenden fremden Beimengungen sind zu den Aufnahmen sehr lange Expositionszeiten erforderlich, so daß schon aus diesem Grunde die Fälle, in denen die Methode mit besonders großen Fehlern arbeitet, ausscheiden.

Beim gleichzeitigen Auftreten zweier benachbarter Elemente tritt die am Anfang dieses Paragraphen erwähnte Schwierigkeit hinzu, daß in dem Zwischenraum zwischen den beiden Absorptionskanten nur wenige Punkte photometrisch bestimmt werden können, da der Intensitätsabfall an den Sprüngen selbst eine gewisse Ausdehnung, entsprechend der Spaltweite, besitzt.

Um Aufschluß über die Größenordnung dieses Fehlers zu erlangen, wurden verschiedene Spektrogramme von einer Mischung von Bariumchlorid- und Lanthanchloridlösung bzw. Bariumchlorid- und Cerchloridlösung aufgenommen. Das übereinstimmende Resultat war, daß die ermittelte Menge der beiden Elemente zu klein gefunden wurde und zwar ergab sich immer die größere Abweichung bei dem Element mit der kurzwelligeren Bandkante. Da für das letztere Element das andere eine fremde Beimengung mit größerer Absorptionswirkung darstellt als im umgekehrten Falle, so ist dieses Ergebnis auf Grund der früheren Darlegungen verständlich. Die Abweichungen in den Sprungfaktoren von den Werten der reinen Elemente ist in dem Fall des Auftretens benachbarter Elemente etwas größer als nach Tab. 9 zu erwarten ist. Bei einer Lösung, die in 1 ccm 18,6 mg Ba und 26,6 mg La enthielt, betrugen die Abweichungen des Sprungfaktors f vom normalen Wert 5 Proz. bei Ba und 20 Proz. bei La. Hieraus folgt, daß bei einer unmittelbaren Folge von Absorptions-

---

1) Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tabellen 1923.

sprüngen mit größerem Auflösungsmögen (kleinerer Spalt als 0,3 mm und größerer Abstand der Platte als 42 cm) gearbeitet werden muß; statt Steinsalz wird zweckmäßiger Kalkspat als Kristall benützt werden, wobei allerdings die Exposition auf das 2- bis 3fache verlängert werden muß.

§ 6. Beispiele für die Anwendung des Verfahrens.

I. Bariumbestimmung einer Glassorte.

In einem Hohlglas von 0,9 mm Dicke wurde röntgenspektroskopisch das Vorhandensein von Barium nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung des Bariumgehaltes wurde ein 48,0 qcm großes Stück mit einem Gewicht von 10,789 g vor der Eintrittsöffnung des Spektrographen so befestigt, daß die Strahlen die Glaswand senkrecht durchsetzten. Als Strahlungsquelle diente eine wassergekühlte Coolidgeröhre mit Wolframantikathode, welche bei 55 K.-V. Scheitelspannung mit 5 M.-A. betrieben wurde. Die Expositionszeit betrug 90 Minuten bei 24 cm Abstand des Brennflecks von der Schneide des Spektrographen und 0,3 mm Spaltweite. Als Mittelwert des Schwärzungssprunges auf der Platte nach Abzug der Schleierschwärzung ergab sich $f = 0{,}75$. Die vom 1 qcm Strahlenquerschnitt durchstrahlte Bariummenge ist somit nach Gleichung (2b)

$$p = \frac{0{,}288}{c_{\mathrm{Ba}}} = \frac{0{,}288}{24} = 0{,}0120 \text{ g}$$

und die vom gleichen Strahlenbündel durchstrahlte Glasmenge

$$P = \frac{10{,}789}{48{,}0} = 0{,}220 \text{ g.}$$

Das Glas enthält also $\frac{12}{220} = 5{,}45$ Proz. Barium.

Eine chemisch-analytische Bestimmung, welche im Anorgan.-Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule auf Veranlassung von Hrn. Prof. Wilke-Dörfurt ausgeführt wurde, ergab 5,8 Proz. Barium, also 0,35 Proz. mehr als die Röntgenanalyse.

II. Bestimmung des Antimongehaltes eines Silikates.

Das zu untersuchende Präparat wurde in fein pulverisiertem Zustand in die Pertinaxküvette mit $^1/_2$ cm Strahlweglänge eingefüllt. Da die Wände der Küvette genau parallel zueinander im Abstand von $^1/_2$ cm verliefen, konnte durch eine Wägung der leeren und der gefüllten Küvette und Messung der Höhe der Füllung die von 1 qcm Strahlenquerschnitt durchstrahlte Substanzmenge gefunden werden; sie betrug

$$P = 0{,}542 \text{ g/qcm}.$$

Aus dem photometrisch gefundenen Sprungfaktor $f = 0{,}56_8$ und der Konstante des Antimons $c_{\mathrm{Sb}} = 31$ ergibt sich die vom gleichen Strahlenbündel durchsetzte Antimonmenge zu

$$p = 0{,}018_3 \text{ g/qcm}$$

und der prozentuale Gehalt an Antimon zu

$$\frac{18{,}2}{542} = 3{,}35 \text{ Proz.}$$

Die quantitativ-chemische Analyse lieferte 3,6 Proz. Antimon, also 0,25 Proz. mehr. Die Expositionszeit betrug 3 Stunden bei 5 M.-A. und 40 K.-V.

III. Bestimmung des Hafniumgehaltes in Alvit.

Von Goldschmidt und Thomassen[1]) wurde röntgenspektroskopisch festgestellt, daß das norwegische Mineral Alvit einen besonders hohen Hafniumgehalt besitzt. Außer einer großen Menge Zirkonium fanden sich noch Eisen, Mangan und einige seltene Erden darin vor. Der Freundlichkeit von Hrn. Prof. V. M. Goldschmidt verdanken wir die Überlassung einer Probe aus dem von ihm untersuchten Material. Wegen der Nähe der Wolframlinien konnte der *K*-Absorptionssprung des Hafniums nicht mit einer gewöhnlichen Coolidgeröhre aufgenommen werden. Es wurde eine mit Spritzkühlung versehene Röhre mit Molybdänantikathode[2]) benützt, die bei 110 K.-V. und 7 M.-A. ein gutes Spektrogramm in 4 Stunden lieferte.

Die mit einem eingepaßten Deckel versehene $^1/_2$-cm-Küvette wurde mit Alvit völlig gefüllt. Die bestrahlte Stirnfläche betrug 1,06 qcm. Aus einer Wägung der gefüllten und der leeren Küvette ergab sich die Alvitmenge zu 1,316 g. Somit ist

$$P = 1{,}242 \text{ g/qcm}.$$

---

[1]) Norsk Geolog. Tidskr. 7. S. 61. 1923.

[2]) Von den Röntgenröhrenfabriken Phönix in Rudolstadt freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Als Mittelwert des Sprungfaktors wurde gefunden $f = 0{,}688$. Die Kurve in Fig. 5 liefert für c_{Hf} den Wert 8,5. Somit ist die durchstrahlte Hafniummenge

$$p = 0{,}044 \text{ g/qcm}$$

und der prozentuale Gehalt des Alvits an Hafnium

$$\frac{44}{1242} = 3{,}5 \text{ Proz.}$$

Eine genaue chemische Bestimmung des Hafniumgehaltes dieses Präparates[1]) liegt zurzeit nicht vor. Nach den im § 5 mitgeteilten Ergebnissen ist zu erwarten, daß die gefundene Zahl eine untere Grenze für den tatsächlichen Hafniumgehalt darstellt. Nach einer freundlichen schriftlichen Mitteilung von Hrn. Goldschmidt und von Hrn. v. Hevesy ergibt der Vergleich der Spektrallinienintensitäten[2]) des Hafniums und des absichtlich zugefügten Tantals bzw. Cassiopeiums für den Alvit von Kragerö einen Hafniumgehalt von 4 bis 5 Proz.

IV. Analyse eines Salzgemisches.

Nach den Darlegungen des § 5 liegen die Verhältnisse für die Anwendung der Methode besonders ungünstig, wenn mehrere im periodischen System benachbarte Elemente gleichzeitig auftreten. Um einen solchen Fall zu prüfen, wurde eine wässerige Lösung angesetzt, welche

0,130 g Ammoniummolybdat,
0,400 g Brechweinstein,
0,625 g Bariumchlorid,
0,525 g Lanthanchlorid enthielt.

In der Küvette mit 1 cm Strahlweglänge ist die von 1 qcm Strahlenquerschnitt durchstrahlte Menge direkt gleich der in 1 ccm Lösung befindlichen Menge, nämlich

0,007 g Molybdän ($Z = 42$),
0,014 g Antimon ($Z = 51$),
0,035 g Barium ($Z = 56$),
0,021 g Lanthan ($Z = 57$).

---

[1]) Bei Alvit vom gleichen Fundort schwankt der Hafniumgehalt etwas (V. M. Goldschmidt).

[2]) Vgl. die Anm. zu § 7.

Durch Photometrierung der Absorptionssprünge ergaben sich aus den bekannten Werten für die charakteristischen Konstanten dieser vier Elemente

0,012 g Antimon,
0,027 g Barium,
0,014 g Lanthan,

während der Molybdänabsorptionssprung zu klein war, um genau gemessen werden zu können. Das röntgenspektroskopisch gefundene Verhältnis ist

Antimon : Barium : Lanthan = 1 : 2,25 : 1,17 gegenüber dem tatsächlichen Verhältnis
Antimon : Barium : Lanthan = 1 : 2,5 : 1,5.

Berechnet man für eine Wellenlänge auf der langwelligen Seite der Absorptionsbandkante die Absorptionswirkung der Menge des zu bestimmenden Elementes und die Absorptionswirkung der fremden Beimengungen, so ist die letztere bei den angewandten Konzentrationen:

beim Molybdän 25 mal größer als die Absorption des Molybdäns,
„ Lanthan 14 „ „ „ „ „ „ Lanthans,
„ Antimon 4 „ „ „ „ „ „ Antimons,
„ Barium 3 „ „ „ „ „ „ Bariums.

Man hat daher zu erwarten, daß die Verminderung des Schwärzungsunterschiedes an der Sprungstelle infolge der fremden Beimengungen am größten ist beim Molybdän, und daß sie bei Lanthan wieder größer ist als beim Barium. Diese Erwartung wird durch das Ergebnis der oben mitgeteilten Versuche bestätigt.

Für viele Zwecke ist die Bedingung, Salze vor der Untersuchung in Lösung bringen zu müssen, hinderlich, besonders dann, wenn es sich um schwer lösliche Stoffe handelt.

Es wurde daher die ganze Analyse wiederholt: Die Salze wurden trocken ineinander gemischt und mit so viel Holzkohlepulver gut gemengt, daß die Küvette eben bis zum Rande voll war.

Das Resultat dieser Trockenanalyse stimmte sehr gut überein mit dem der Lösungsanalyse: für Antimon ergab sich z. B. 0,012$_2$ g/qcm statt 0,012 g/qcm. Die Möglichkeit, Stoffe in Pulverform analysieren zu können, ist von praktischer Wichtigkeit, weil sie das Verfahren sehr vereinfacht. Es ist allerdings darauf zu achten, daß das Pulver fein zerrieben wird und daß die Verteilung im durchstrahlten Querschnitt eine ganz gleichmäßige ist, weil sonst feine Flecken im Spektrum auftreten.

§ 7. Vergleich der verschiedenen röntgenspektroskopischen Methoden zur quantitativen chemischen Analyse.

I. Emissionsspektroskopie.

Wie schon im § 1 dargelegt wurde, ist es nicht ohne weiteres gestattet, aus der Linienintensität Schlüsse auf das Mengenverhältnis der beteiligten Elemente zu ziehen. Zu einer Zeit, als die vorliegenden Untersuchungen dem Abschluß nahe waren, wurde von **Coster**[1]) und von **Stintzing**[2]) eine auf der Erzeugung eines Emissionsspektrums beruhende, quantitative Methode angegeben; einer abgewogenen Menge des zu untersuchenden Stoffes mit dem Element *A* wird eine bekannte Menge eines Elementes *B* zugesetzt, das dem Element *A* im periodischen System benachbart ist. Es werden mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Mengen des Zusatzes *B* angefertigt, bis die Linienintensität von *A* und von *B* gleich groß ist. Dann ist die gesuchte Menge von *A* gleich der bekannten Menge von *B*. Genauere Angaben über die Fehler des Verfahrens liegen zurzeit noch nicht vor.[3]) Man kann daran denken, daß bei verschiedenen Verdampfungstemperaturen der beiden Verbindungen, in denen *A* und *B* enthalten sind, das Mengenverhältnis während der Expositionszeit sich ändert; der weniger flüchtige Stoff wird infolgedessen eine zu große Linienintensität seiner Elemente auf der Platte aufweisen. Jedenfalls verdient dieser Punkt größte Beachtung, da sich bei einer

---

1) D. **Coster** u. G. v. **Hevesy**, Naturwissenschaften 11. S. 133. 1923; D. **Coster**, Chem. News 127. S. 65. 1923.

2) H. **Stintzing**, Zeitschr. f. phys. Ch. 108. S. 51. 1923.

3) Anmerkung bei der Korrektur: Der Freundlichkeit von Hrn. Prof. v. **Hevesy** verdanken wir den Einblick in eine zurzeit bei Chem. News im Druck befindliche Arbeit von **Coster** und **Nishina**, aus der hervorgeht, daß die Resultate des Spektrallinienvergleiches in hohem Grad von der Art des das Element *B* enthaltenden Salzes sowie von den fremden Beimengungen abhängig ist. Die Verf. bauen auf rein empirischer Grundlage ein abgeändertes Verfahren auf, das die Ermittlung der Linienintensitäten an einer Mischung ähnlicher Zusammensetzung zur Voraussetzung hat.

anderen Untersuchung[1]) kürzlich herausgestellt hat, daß die Einbettung in Wasserglas, Graphit usw. nicht immer genügt, um ein Verdampfen der Untersuchungssubstanz zu verhindern.

Ferner ist zu beachten, daß der Vergleichsstoff mit dem Element *B* nicht irgendeines der in dem Untersuchungsstoff enthaltenen Elemente zur Aussendung seiner Eigenstrahlung anregt bzw. daß der umgekehrte Fall eintritt. Bei Stintzing ist als Beispiel die Bestimmung einer Kupfermenge durch Zusatz von Eisen angeführt; hier wird die Eisenstrahlung in hohem Maße von der Kupferstrahlung angeregt, so daß die Eisenlinien eine zu große Intensität haben.

II. Absorptionsspektroskopie.

Die Absorptionsspektroskopie besitzt in technischer Hinsicht den Vorzug, daß mit gewöhnlichen Röntgenröhren gearbeitet werden kann und daß eine besondere Wartung (Pumpe) nicht nötig ist. In bezug auf die Form, in der der Untersuchungsstoff angewandt werden kann, besteht weitgehende Freiheit (als Salz, als Lösung, als Blech usw.); in vielen Fällen läßt es sich erreichen, daß das Stück bei der Aufnahme vollständig intakt bleibt.

Die Methode bietet dann besonders günstige Anwendungsmöglichkeiten, wenn ein höheratomiges Element zu bestimmen ist, das in Gemeinschaft von niederatomigen Elementen vorkommt. Beim Vorhandensein stark absorbierender fremder Zusätze stellen die erhaltenen Werte Mindestwerte für die Menge des gesuchten Elementes dar, wobei die Größenordnung des Fehlers aus der Tab. 9 entnommen werden kann. Überwiegt die Absorptionswirkung der fremden Beimengungen um etwa mehr als das 20fache, so sind sehr lange Expositionszeiten erforderlich, so daß in diesen Fällen das Verfahren praktisch nicht in Betracht kommen wird.

Die Röntgenabsorptionsanalyse wird mit allen den Fällen in Wettbewerb treten können, in denen die Trennung der verschiedenen Elemente schwierig und zeitraubend ist, wie z. B. bei den seltenen Erden, oder wo nur geringe Substanzmengen des Präparates zur Verfügung stehen. Da das für

---

1) R. Berthold, Über Ionisation und Schwärzung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen, Ann. der Phys. 1925.

die Absorptionsspektroskopie erforderliche Strahlenbündel sehr stark eingeengt werden kann, so genügen wenige Milligramm. Durch Bemessung der Weglänge im Absorptionsgefäß hat man es in der Hand, Absorptionssprünge von gut meßbarer Größe zu erzeugen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, wie aus der Messung der Intensität des Bremsspektrums beiderseits der Absorptionskante eines Elementes die Menge desselben in einem beliebigen festen oder flüssigen Stoff ermittelt werden kann.

2. Die zur Ausführung des Verfahrens erforderlichen charakteristischen Konstanten werden für die Elemente $Z = 42$ bis $Z = 90$ für die K-Absorptionskante bzw. $Z = 90$ bis $Z = 92$ für die L_1-Absorptionskante experimentell bestimmt.

3. Der Einfluß fremder Beimengungen wird untersucht und gefunden, daß der Sprung an der Absorptionskante eines Elementes kleiner wird, wenn die Absorptionswirkung der fremden Beimengungen zunimmt. Tritt ein hochatomiges Element in Gemeinschaft mit niederatomigen auf, so läßt sich das erstere mit einer Genauigkeit von etwa ± 5 Proz. photographisch-absorptionsspektroskopisch bestimmen.

4. Es werden einige praktische Beispiele zur Anwendung des Verfahrens (Bariumbestimmung in Glas, Hafniumbestimmung in Mineralien, Salzgemische) mitgeteilt und das Resultat mit dem Ergebnis der chemischen quantitativen Analyse verglichen.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 28. Dezember 1924.)

3. *Über die Abhängigkeit des Brechungsexponenten einiger organischer Flüssigkeiten vom Druck;*

von Irmgard Eisele.

Auszug aus der Freiburger Dissertation.

F. Himstedt und J. Wertheimer haben in diesen Annalen[1]) über Messungen berichtet, durch die sie den Einfluß des Druckes auf den Brechungsexponenten organischer Flüssigkeiten bestimmt haben. Im folgenden gebe ich die Resultate von Messungen, welche ich mit im wesentlichen derselben Apparatur an sieben weiteren Flüssigkeiten ausgeführt habe. An dem Löwe-Zeissschen Interferometer war eine kleine Änderung vorgenommen, durch welche die Messung der Verschiebung der Interferenzstreifen wesentlich erleichtert, bzw. die Genauigkeit der Ablesung vergrößert wurde. In dem Gesichtsfelde erscheinen die Inferenzstreifen, wie Fig. 1 zeigt. Die oberen Streifen rühren her von der Flüssigkeitssäule, bei welcher der Druck konstant bleibt. Die unteren rühren her von der Kammer, in welcher eine Druckänderung vorgenommen werden kann, und sind von den oberen durch einen schwarzen Horizontalstreifen getrennt. Je breiter dieser ist, um so schwieriger wird es, die Größe der Streifenverschiebung genau zu messen. Durch Einschieben eines Glasstückes, wie Fig. 2 zeigt, kann dieser Streifen wesentlich verschmälert werden, so daß das Gesichtsfeld jetzt das Aussehen von Fig. 3 zeigt.

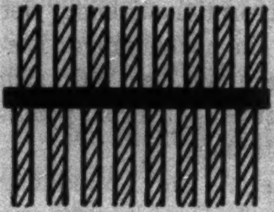


Fig. 1.

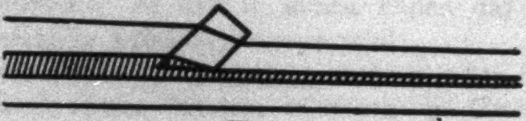


Fig. 2.

---

[1]) Ann. d. Phys. 67. S. 395. 1922.

Als Lichtquellen wurden bei dem Interferometer benutzt: Für 589 $\mu\mu$ eine kleine Bogenlampe, deren Kohlen durchbohrt und mit Glaubersalz gespickt waren. Für rotes Licht gelang es nicht, in ähnlicher Weise Kohlen, die mit Lithium-, Cadmium- oder Thalliumsalzen gefüllt waren, zu benutzen, weil der Bogen zu instabil war und die Salze verspritzten. Es mußte deshalb weißes Bogenlicht benutzt werden, aus dem das Rot mit Hilfe eines Glasfilters von dem Schwerpunkte 653 $\mu\mu$ ausgefiltert wurde, denn bei spektraler Zerlegung war die Intensität nach dem Durchgang durch die 80 cm lange Flüssigkeitsschicht zu gering. Als Lichtquelle für grünes Licht diente eine Quecksilberpunktallampe von Heräus mit einem Filter, dessen Schwerpunkt bei 548 $\mu\mu$ lag, und das also sicher nur die Linie 546 $\mu\mu$ hindurchließ.

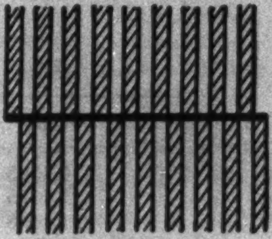


Fig. 3.

Für die Auswahl der Flüssigkeiten war, wie auch bei der oben zitierten Arbeit, ausschlaggebend ihr Verhalten im elektrischen Felde, bzw. die Größe ihrer Kerrkonstanten. Es wurden die folgenden Flüssigkeiten untersucht, deren Kerrkonstanten B auf $CS_2 = 100$ bezogen sind.

I.	Nitromethan	CH_3NO	$B =$ 330
II.	Aceton	C_3H_6O	$B =$ 505
III.	Toluol	C_7H_8	$B =$ 24
IV.	Anisol	C_7H_8O	$B =$ 35,5
V.	Benzylalkohol	C_7H_8O	$B = -$ 477
VI.	o-Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	$B =$ 5400
VII.	Äthylbenzol	C_8H_{10}	$B =$ 25,6

In Tab. 1 gebe ich als Beispiel der Beobachtungen eine solche für Nitromethan. Es bedeutet dabei

l die Länge der Flüssigkeitsschicht,
λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes,
p die am Manometer abgelesene Druckänderung in cm Hg,
p_m das Mittel aus den verschiedenen p einer Versuchsreihe,
p_0 den auf 0° C, Meeresspiegel und 45° geogr. Breite reduzierten Wert von p_m,

m die Anzahl von Streifen, die infolge von p_0 vorbeigewandert sind,
p_1 den Druckwert für 1 Streifen,
ϑ die Temperatur der Flüssigkeit,
t die der Zimmerluft.

Tabelle 1.

$l = 80{,}145$ cm, $\lambda = 65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm, $m = 5$.

p	ϑ	t
11,4525	18,92°	18,1°
11,4725	18,70°	18,0°
11,4488	18,72°	18,0°
11,450	18,78°	18,2°
11,455	18,80°	18,2°
11,465	18,81°	18,3°
$p_m = 11{,}4573$ $p_0 = 11{,}4207$ $p_1 = 2{,}284$	18,79°	18,13°

Aus p_0 berechnet sich die Änderung des Brechungsexponenten für eine Atmosphäre:

$$\frac{dn}{dp} = \frac{m \cdot \lambda \cdot 76}{l \cdot p_0}.$$

Die so gefundenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$dn/dp \cdot 10^6$	ϑ	t	λ
I. Nitromethan	27,11	18,79°	18,13°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
CH_3NO_2	27,50	18,94°	18,4°	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm
	27,53	18,86°	18,3°	$54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm
II. Aceton C_3H_6O	44,28	15,80°	16,03°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
	44,44	15,69°	15,76°	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm
	44,75	15,682°	15,62°	$54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm
III. Toluol C_7H_8	46,30	15,517°	15,02°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
	46,40	14,80°	14,26°	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm
	46,68	15,53°	15,0°	$54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm
IV. Anisol C_7H_8O	33,06	10,205°	9,7°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
	33,33	10,38°	10,13°	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm
	33,97	10,21°	10,06°	$54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm
V. Benzylalkohol	25,97	14,27°	13,95°	$65{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm
C_7H_8O	26,26	14,42°	14,03°	$58{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm
	26,28	14,41°	13,99°	$54{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	$dn/dp \cdot 10^6$	ϑ	t	λ
V. Benzylalkohol C_7H_8O	25,82	11,24°	10,63°	$65,3 \cdot 10^{-6}$ cm
	26,04	11,21°	10,6°	$58,9 \cdot 10^{-6}$ cm
	26,07	10,70°	10,55°	$54,6 \cdot 10^{-6}$ cm
VI. Ortho-Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$	29,23	15,235°	14,77°	$65,3 \cdot 10^{-6}$ cm
	29,58	14,70°	14,06°	$58,9 \cdot 10^{-6}$ cm
	29,79	14,358°	13,81°	$54,6 \cdot 10^{-6}$ cm
VII. Äthylbenzol C_8H_{10}	42,82	14,22°	13,87°	$65,3 \cdot 10^{-6}$ cm
	42,85	14,32°	13,83°	$58,9 \cdot 10^{-6}$ cm
	43,35	14,60°	14,1°	$54,6 \cdot 10^{-6}$ cm

Wie schon in der Arbeit von F. Himstedt und J. Wertheimer festgestellt wurde, geht aus den Zahlen der Tabelle hervor, daß bei sämtlichen Flüssigkeiten die Dispersion mit wachsendem Druck zunimmt, daß

$$\frac{dn}{dp} \quad \text{oder} \quad (n_1 - n)_{\text{grün}} > (n_1 - n)_{\text{rot}},$$

mithin

$$n_{1\,\text{grün}} - n_{1\,\text{rot}} > n_{\text{grün}} - n_{\text{rot}}.$$

Ferner bestätigen meine Versuche die auffallende Tatsache, daß, sobald die Nitrogruppe in eine Verbindung eintritt, dadurch der Wert von dn/dp ganz wesentlich herabgedrückt wird, während bekanntlich gleichzeitig die Kerrkonstante außerordentlich wächst. Auch Benzylalkohol zeigt einen auffallend kleinen Wert für dn/dp, der um 30% kleiner ist als der für das isomere Anisol. Entsprechend ist umgekehrt der Zahlenwert für die Kerrkonstante bei Benzylalkohol mehr als 13 mal so groß wie der für Anisol.

Bestimmung der Brechungsexponenten.

Hierfür stand mir ein vorzügliches, von **Fueß** geliefertes großes Spektrometer nach **Paschen** zur Verfügung, für dessen Anschaffung ich auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft ergebensten Dank aussprechen darf.

Die Genauigkeit der Ablesung betrug ± 2″. Die im hiesigen Physikalischen Institute vorhandenen Hohlprismen waren nicht genau genug geschliffen. Die Notgemeinschaft half auch über diese Schwierigkeit hinweg, und **Steeg und Reuter** lieferten ein allen Anforderungen genügendes Hohlprisma.

Der Prismenwinkel ergab sich zu 59° 59′ 38″.

Als Wellenlängen wurden benutzt:

$\lambda = 65{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad$ *C*-Linie des H,

$\lambda = 58,9 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad$ *D*-Linie des Na,
$\lambda = 54,6 \cdot 10^{-6}$ cm $\quad$ grüne Hg-Linie.

Die Bestimmung von n erfolgte nach der Methode der minimalen Ablenkung. Die Resultate gibt Tab. 3. Es bedeutet ϑ die Temperatur der Flüssigkeit, t die der Luft. n_0 ist mit Hilfe von dn/dt für diejenige Temperatur berechnet, für welche dn/dp bestimmt war.

Tabelle 3.

a) $\lambda = 65,6 \cdot 10^{-6}$ cm.

	n	ϑ	t	n_0	ϑ	t	$dn/dt \cdot 10^6$
I. Nitromethan	1,38038	16,97°	16,0°	1,37995	18,79°	18,28°	451
$d_{18^0} = 1,1399$	1,38120	15,15°	14,6°				
II. Aceton	1,35775	18,69°	17,8°	1,35970	15,80°	15,80°	541
$d_{18^0} = 0,7958$	1,35988	14,75°	14,1°				
III. Tuluol	1,49428	14,95°	14,4°	1,49440	15,52°	15,12°	550
$d_{18^0} = 0,8679$	1,49309	8,08°	7,5°				
IV. Anisol	1,51448	15,52°	14,6°	1,51763	10,21°	9,96°	509
$d_{18^0} = 0,9956$	1,51760	9,40°	8,8°				
V. Benzylalkoh.	1,53727	16,15°	15,1°	1,53852	14,27°	13,99°	425
$d_{18^0} = 1,0486$	1,54058	8,37°	7,9°	1,53981	11,24°	10,59°	
VI. o-Nitrotol.	1,54166	16,48°	15,65°	1,54271	15,24°	14,21°	484
$d_{18^0} = 1,1657$	1,54548	8,69°	8,25°				
VII. Äthylbenzol	1,49418	16,12°	15,4°	1,49550	14,22°	13,93°	521
$d_{18^0} = 0,8721$	1,49694	10,86°	10,05°				

b) $\lambda = 58,9^{-6}$ cm.

	n	ϑ	t	n_0	ϑ	t	$dn/dt \cdot 10^6$
I. Nitromethan	1,38283	17,13°	16,5°	1,38240	18,94°	18,88°	459
	1,38334	16,02°	15,25°				
II. Aceton	1,35968	18,64°	17,8°	1,36168	15,69°	15,80°	546
	1,36165	15,03°	14,1°				
III. Toluol	1,49811	16,18°	15,0°	1,49929	14,80°	15,12°	566
	1,50261	8,18°	7,75°				
IV. Anisol	1,51943	15,39°	14,5°	1,52264	10,38°	9,96°	516
	1,52356	7,39°	7,0°				
V. Benzylalkoh.	1,54173	17,08°	16,3°	1,54331	14,42°	13,99°	427
	1,54539	8,51°	8,1°	1,54468	11,21°	10,59°	
VI. o-Nitrotol.	1,54804	16,24°	15,25°	1,54924	14,70°	14,21°	488
	1,55166	8,82°	8,35°				
VII. Äthylbenzol	1,49854	16,02°	15,3°	1,49987	14,32°	13,93°	527
	1,50138	10,63°	9,85°				

c) $\lambda = 54{,}6 \cdot 10^{-6}$ ccm.

	n	ϑ	t	n_0	ϑ	t	$dn/dt \cdot 10^6$
I. Nitromethan	1,38361 1,38587	20,1° 15,26°	19,1° 14,9°	1,38459	18,86°	18,28°	469
II. Aceton	1,36133 1,36322	18,61° 15,19°	17,7° 14,25°	1,36335	15,68°	15,8°	553
III. Tuluol	1,50154 1,50647	16,38° 8,28°	15,5° 7,9°	1,50247	15,53°	15,12°	577
IV. Anisol	1,52361 1,52670	15,72° 9,82°	14,7° 9,0°	1,52694	10,21°	9,96°	524
V. Benzylalkoh.	1,54591 1,54988	17,16° 8,04°	16,05° 7,6°	1,54754 1,54914	14,41° 10,70°	13,99° 10,59°	429
VI. o-Nitrotoluol	1,55384 1,55726	15,89° 8,97°	14,6° 8,5°	1,55505	14,35°	14,21°	494
VII. Äthylbenzol	1,50224 1,50585	16,08° 10,22°	15,8° 9,3°	1,50346	14,60°	13,93°	531

Berechnung des Kompressibilitätskoeffizienten.

Es ist der Koeffizient der Kompressibilität

$$x = \frac{v_1 - v_2}{v_1} = 1 - \frac{d_1}{d_2}.$$

Nach **Beer** soll sein

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1 - 1}{n_2 = 1},$$

folglich ist

$$x = \frac{dp}{dn} \cdot \frac{1}{n_2 - 1}.$$

Nach **Newton** soll sein

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 - 1},$$

folglich

$$x = \frac{dp}{dn} \cdot \frac{n_2 + n_1}{n_2^2 - 1}.$$

Nach **Lorentz**

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} : \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2},$$

folglich

$$x = 3\,\frac{dn}{dp} \cdot \frac{n_2 + n_1}{(n_1^2 + 2)(n_2^2 - 1)}.$$

Mit Hilfe der in den Tabellen 1—3c gegebenen Werte für dn/dp und n ergeben sich für die Kompressibilität die folgenden Werte.

Tabelle 4.

	ϑ	t	$\frac{dn}{dp}\cdot 10^6$	$x\cdot 10^6$ Beer	$x\cdot 10^6$ Newton	$x\cdot 10^6$ Lorentz	$\lambda\cdot 10^6$ cm
Nitromethan	13.79°	13,13°	27,11	71,35	82,74	63,57	65,3
	13,94°	13,4°	27,50	71,91	83,45	64,03	58,9
	13,86°	13,3°	27,53	71,58	83,11	63,65	54,6
Aceton	15,80°	16,03°	44,28	123,09	141,85	111,57	65,3
	15,69°	15,76°	44,44	122,86	141,67	111,28	58,9
	15,68°	15,62°	44,75	123,15	142,08	110,46	54,6
Toluol	15,52°	15,02°	46,30	93,63	112,19	79,51	65,3
	14,80°	14,26°	46,40	92,92	111,49	78,74	58,9
	15,53°	15,0°	46,68	92,89	111,54	78,78	54,6
Anisol	10,21°	9,7°	33,06	63,86	76,99	53,67	65,3
	10,38°	10,13°	33,33	63,79	77,00	53,50	58,9
	10,21°	10,06°	33,97	64,46	77,91	53,96	54,6
Benzylalkohol	14,27°	13,95°	25,97	48,22	58,45	40,15	65,3
	14,42°	14,03°	26,26	48,33	58,66	40,16	58,9
	14,41°	13,99°	26,28	47,99	58,31	39,80	54,6
	11,24°	10,63°	25.82	47,83	57,99	39,80	65,3
	11,21°	10,6°	26,04	47,81	58,04	39,70	58,9
	10,70°	10,55°	26,07	47,47	57,70	39,34	54,6
o-Nitrotoluol	15,24°	14,77°	29,23	53.86	65,35	44,76	65,3
	14,70°	14,06°	29,58	53,85	65,46	44,63	58,9
	14,35°	13,81°	29,79	53,63	65,33	44,38	54,6
Äthylbenzol	14,22°	13,87°	42,82	86,41	103,57	73.34	65,3
	14,32°	13,83°	42,85	85,72	102.85	72,61	58,9
	14,60°	14,1°	43,35	86,10	103,41	72,82	54,6

Es sind für alle hier untersuchten Substanzen die Koeffizienten der Kompressibilität im hiesigen Physikalischen Institute nach der Piezometermethode bestimmt worden. Die demnächst zu veröffentlichenden Werte stimmen mit keiner der Refraktionsformeln überein, sie liegen ausnahmslos zwischen den nach der Formel von Beer und den nach der Formel von Lorentz berechneten Werten.

Freiburg, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Dezember 1924.)

4. *Dichtebestimmungen an Steinsalzkristallen;* *von W. Geiss.*

Die Gitterkonstante des Steinsalzes ist in der Röntgenspektroskopie insofern von fundamentaler Bedeutung geworden, als man beinahe allgemein die Wellenlängen der Röntgenstrahlen und ebenso die Gitterkonstanten anderer Kristalle auf sie zurückzuführen pflegt.[1] Ihr Wert d wird aus der Kenntnis der Struktur, aus dem Molekulargewicht M, aus der Dichte ϱ und aus der Loschmidtschen Zahl L erhalten, und zwar ist:

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{2L \cdot \varrho}} \,. \tag{1}$$

Moseley[2] hat durch Einführung von

$$M = 58{,}46\,, \qquad \varrho = 2{,}167\,, \qquad L = 6{,}05 \times 10^{+23}$$

für d gefunden:

$$d = 2{,}814 \text{ Ångström}.$$

Allerdings ist die Loschmidtsche Zahl nur auf ungefähr 1 Proz. genau bekannt, so daß die Unsicherheit in der Gitterkonstanten schon allein hierdurch mehr als 0,3 Proz. beträgt, woran auch eine besonders genaue Dichtebestimmung nichts ändern könnte. Um nicht bei jedem neuen veränderten Werte einer der obengenannten drei Größen immer wieder alle Wellenlängen und Gitterkonstanten umrechnen zu müssen, hat man auf einen besseren Anschluß an das absolute Maßsystem überhaupt verzichtet und nimmt heute fast ausschließlich den von Moseley stammenden Wert $d = 2{,}814$ Å. als Bezugsnormale an.[3] M. Siegbahn setzt $d = 2{,}81400$ Å., um die Genauigkeit seiner Wellenlängenmessungen zutage treten zu lassen.[1]) Allerdings muß bei derartigen Präzisionsmessungen die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten mit berücksichtigt werden[2]), und deshalb sind möglichst genaue Dichtemessungen des Steinsalzes bei verschiedenen Temperaturen sicher sehr erwünscht.

---

[1] W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystalstructure, 1923; P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1923; M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1924.

[2] H. G. I. Moseley, Philos. Mag. **26**. S. 1024. 1913.

[3] Siehe auch den Vorschlag von E. Wagner, Ann. d. Phys. **49**. S. 625. 1916.

Die Absolutwerte der Dichte des Steinsalzes sind außerdem von Wichtigkeit bei der Bestimmung der Dichte anderer Stoffe mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Bestrahlt man einen Steinsalzkristall und danach einen Kristall von bekannter Struktur mit monochromatischem Röntgenlicht derselben Wellenlänge, so läßt sich aus den Molekulargewichten und den Ablenkungswinkeln direkt das Verhältnis der Dichten der beiden Stoffe ermitteln. Die gesuchte Dichte ist dann beinahe mit derselben Genauigkeit anzugeben, mit welcher diejenige des Steinsalzes bekannt ist. E. **Wagner** hat auf diese Weise das Verhältnis der Dichten von Steinsalz zu Sylvin bestimmt[3]):

$$\varrho_{\mathrm{NaCl}} : \varrho_{\mathrm{KCl}} = 1{,}0851.$$

Ebenso läßt sich das Dichteverhältnis nach der Methode von **Debye-Scherrer** ermitteln, indem man das Kristallpulver, dessen Dichte gesucht ist, mischt mit NaCl-Pulver.[4])

Aus den Messungen **Burgers** ergibt sich:

$$\varrho_{\mathrm{NaCl}} : \varrho_{\mathrm{KCl}} = 1{,}0845.$$

Pyknometrische Dichtemessungen von **Röntgen** und **Schneider**[5]) ergaben bei 18,4° C

$$\varrho_{\mathrm{NaCl}} : \varrho_{\mathrm{KCl}} = 2{,}1640 : 1{,}9853 = 1{,}090,$$

d. h. gegenüber den recht gut übereinstimmenden Röntgenmessungen eine Diskrepanz von 0,5 Proz. Dagegen ist die Übereinstimmung zwischen den nach der Röntgenmethode und aus direkten Dichtebestimmungen gefundenen Werten für

---

[1]) M. **Siegbahn**, Ann. d. Phys. **59**. S. 56. 1919.

[2]) M. **Siegbahn**, Spektroskopie der Röntgenstrahlen S. 86.

[3]) E. **Wagner**, a. a. O.

[4]) H. C. **Burger**, Physica **2**. S. 114. 1922; H. **Ott**, Münch. Ber. S. 3. 1924.

[5]) W. C. **Röntgen** u. J. **Schneider**, Wiedem. Ann. **34**. S. 531. 1888.

Wolfram sehr zufriedenstellend, der Unterschied beträgt nicht mehr als 0,15 Proz.

Burger gibt an:

$$\rho_W = 19{,}37 \quad \text{bezogen auf} \quad \rho_{NaCl} = 2{,}164.$$

Unsere Messungen an sehr reinem, einkristallinem Wolfram, wie es nach der Methode von van Arkel[1]) erhalten wird, ausgeführt, hatten als Resultat:

$$\rho_W = 19{,}34.$$

Da uns sehr schöne, wasserhelle und fehlerfreie Steinsalzkristalle zur Verfügung standen[2]), haben wir an diesen möglichst genaue Dichtebestimmungen auch in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen, deren Resultate wir im folgenden mitteilen wollen.

Wir haben im wesentlichen nach der sogenannten Auftriebmethode gearbeitet. Als Flüssigkeit wurde käufliches Benzol benutzt, in welchem sich Steinsalz als vollkommen unlöslich erwies. Die Dichte des Benzols wurde, auch in Abhängigkeit von der Temperatur, besonders bestimmt und zwischendurch kontrolliert. Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur ist aus Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, entnommen. Alle unten angegebenen Dichten sind auf Wasser von 4° C und auf den leeren Raum reduziert. Die Analyse ergab für

Staßfurter Steinsalz 99,7 Proz. NaCl 0,3 Proz. LiCl,
Friedrichshaller Salz 99,8 Proz. NaCl 0,2 Proz. LiCl.[3])

Sowohl vom Staßfurter als auch vom Friedrichshaller Salz wurden Dichtemessungen an je einem größeren und einem kleineren Kristallstück ausgeführt.

1. Staßfurter Steinsalz:

Gewicht in Luft	4,04475 g
„ „ Benzol	2,40990 g
Gewichtsverlust	1,63485 g

---

[1]) A. E. van Arkel, Physica 3. S. 76. 1923.

[2]) Von der Kaliforschungsanstalt Staßfurt-Leopoldshall und der Staatlichen Salinenverwaltung Friedrichshall überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

[3]) Die Analysen hat Hr. Dr. Polak freundlichst für uns ausgeführt.

Temperatur 17,7° C. — Luftdruck 760 mm Hg. — Dichte des Benzols bei 17,7° C = 0,8760, hieraus berechnet sich die Dichte unter Inachtnahme aller notwendigen Korrekturen:

bei 17,7° C $\varrho_{\mathrm{NaCl}} = 2{,}1655$

für das kleinere Stück $G = 2{,}37045$ g wurde z. B. gefunden

bei 20,6° C $\varrho_{\mathrm{NaCl}} = 2{,}1653$.

2. Friedrichshaller Steinsalz:

Gewicht des	größeren Stückes	4,64790 g,
„ „	kleineren „	2,50815 g.

In der folgenden Figur sind alle zwischen 0 und 40° C gefundenen Werte eingezeichnet.

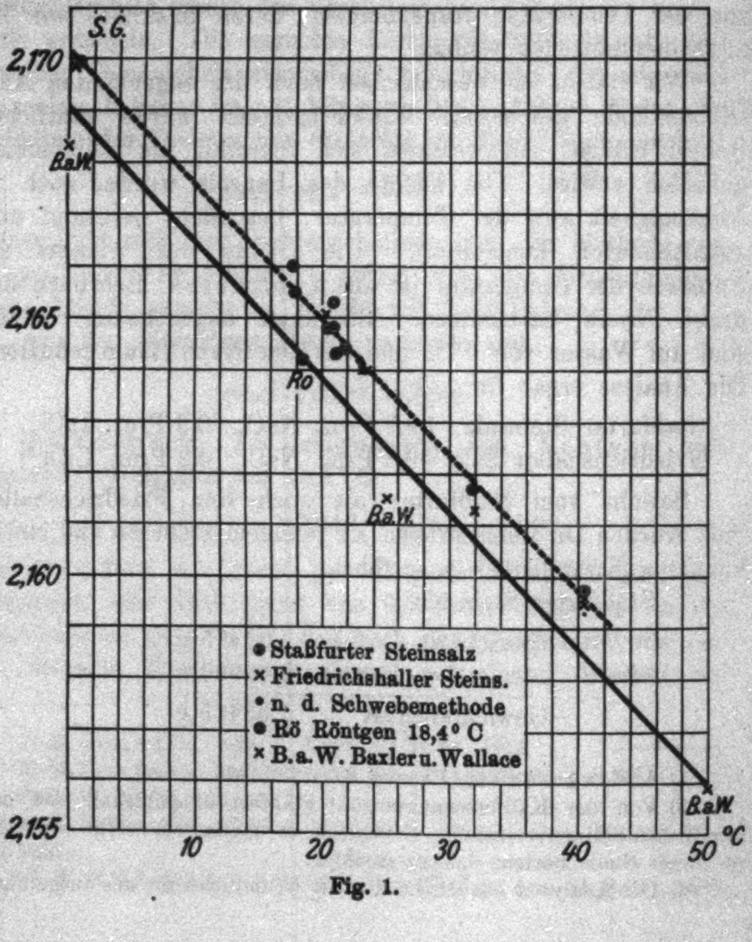


Fig. 1.

Die mit • bezeichneten Werte sind nach der Schwebemethode erhalten, sie passen sich den übrigen recht gut an. Als Flüssigkeit benutzten wir eine Mischung von Bromoform ($\varrho = \pm 2{,}9$) und Benzol, in welcher NaCl ebenfalls unlöslich ist.

Von früheren Dichtemessungen haben wir diejenigen von Röntgen und Schneider und ebenso die von Baxter und Wallace[1]) gefundenen Werte in die Figur mit eingezeichnet. All diese Messungen sind pyknometrisch ausgeführt.

Unsere Punkte liegen durchweg etwas höher als diejenigen von Baxter und Wallace, doch beträgt der Unterschied nicht mehr als 1 Promille.

Wir erhalten also für die Dichte des Steinsalzes bei

$$18{,}0^{\circ}\,\mathrm{C} \quad \varrho_{\mathrm{NaCl}} = 2{,}1644 \pm 0{,}5\,{}^{0}/_{00}$$

als Mittel zwischen dem Werte von Baxter und Wallace und dem unsrigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte läßt sich zwischen 0 und 50° C als gerade Linie darstellen, und zwar ist

$$\varrho_t = 2{,}1644\,[1 - 0{,}000121\,(t - 18{,}0)];$$

aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = + 121 \times 10^{-6}$$

erhält man den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Steinsalzes

$$\alpha = + 40 \times 10^{-6},$$

d. h. einen Wert, welcher etwa viermal so groß ist, als Siegbahn für Kalkspat angibt. Für Präzisionsmessungen in der Röntgenspektroskopie wäre also für die Gitterkonstante des Steinsalzes im Anschluß an Siegbahn zu setzen:

$$d_t = 2{,}81400\,[1 + 0{,}000040\,(t - 18{,}0^{0})].$$

Hieraus erkennt man, daß peinliches Konstanthalten der Temperatur während der Expositionszeit ein unbedingtes Erfordernis ist zur Erreichung großer Linienschärfe.

Auf der relativ großen Veränderlichkeit der Gitterkonstanten des Steinsalzes mit der Temperatur läßt sich offenbar eine Methode gründen, um das Auflösungsvermögen der benutzten Apparatur abzuschätzen, indem man den Kristall mit ein und derselben monochromatischen Röntgenwellenlänge bei zwei verschiedenen Temperaturen bestrahlt: aus dem Abstand der „Doppellinien" gewinnt man ein Maß für die zu erreichende Meßgenauigkeit.

---

[1]) G. P. Baxter u. C. C. Wallace, Journ. of the Am. Chem. Soc. 38. S. 259. 1916.

Zum Schluß möchte ich auch hier Hrn. L. J. H. Exalto Dank sagen für die große Sorgfalt bei der Ausführung der Messungen.

Zusammenfassung.

Die Dichte des Steinsalzes beträgt bei 18,0° C

$$\varrho = 2{,}1644 \pm 0{,}5\,{}^0\!/_{00}\,,$$

der lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 50° C

$$\alpha = 40 \times 10^{-6}.$$

Für Präzisionsmessungen in der Röntgenspektroskopie ist also zu setzen als Gitterkonstante des Steinsalzes:

$$d_t = 2{,}81400\,[1 + 0{,}000040\,(t - 18{,}0)].$$

Eindhoven (Holland), Philips Glühlampenfabriken,
30. Juni 1924.

(Eingegangen 28. Dezember 1924.)

5. *Über die photographische und ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge*[1];

von R. Berthold.

Die gebräuchlichsten Methoden der Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen beruhen auf ihrer photographischen bzw. ionisierenden Wirksamkeit. Allein für die ganze messende Röntgentechnik, vor allem für die Spektroskopie, hat es sich als überaus hemmend erwiesen, daß die mit der einen Methode gewonnenen Ergebnisse keinen Vergleich zulassen mit Resultaten, die auf dem andern Wege gewonnen wurden. Denn ein solcher Vergleich setzt zweierlei voraus:

1. die Kenntnis des Schwärzungsgesetzes für Röntgenstrahlen aller Wellenlängen;
2. die Kenntnis der Abhängigkeit der schwärzenden bzw. ionisierenden Wirkung von Röntgenstrahlen von der Wellenlänge.

Die erste Voraussetzung ist erfüllt durch die Untersuchung von Glocker und Traub über das photographische Schwärzungsgesetz von Röntgenstrahlen[2], und es bedeutet für die Beantwortung der zweiten Frage eine große Erleichterung, daß keine Abhängigkeit der Form der Schwärzungskurve von der Wellenlänge gefunden wurde. Die zweite Voraussetzung zur Vergleichsmöglichkeit von Intensitätsmessungen homogener Strahlungen verschiedener Wellenlänge zu schaffen, ist der Zweck vorliegender Arbeit, in der das Verhältnis von photographisch zu iontometrisch gemessenem Effekt gleicher absorbierter Strahlungsenergien verschiedener Wellenlängen festgestellt werden soll. Neben diesem praktischen Ziel soll die Untersuchung einen Beitrag liefern zu der theoretisch wichtigen

---

[1] Auszug aus der Stuttgarter Dissertation 1924.

[2] R. Glocker u. W. Traub, Phys. Ztschr. 22. S. 345. 1921.

Frage nach dem quantitativen Verlauf der Energieumsetzung absorbierter Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge in andere Energieformen.

§ 1. Das Prinzip der Versuchsanordnung.

Es war eine Einrichtung zu treffen, die über einen möglichst großen Wellenlängenbereich die gleichdauernde und, um Fehler durch Intensitätsschwankungen zu vermeiden, gleichzeitige Einwirkung einer homogenen Strahlung auf eine Luftionisationskammer[1]) einerseits, auf eine photographische Platte andererseits erlaubte. Die Erzeugung der notwendigen homogenen Strahlung konnte auf verschiedenen Wegen erreicht werden, deren Prinzip und Verwendbarkeit für den vorliegenden Fall im folgenden kurz diskutiert seien:

1. Verwendung des kurzwelligen Spektralbereichs einer stark ausgefilterten Strahlung (Reststrahlungsmethode). Diese Methode kam nicht in Frage mit Rücksicht auf den Brom- bzw. Silbersprung der photographischen Platte. Aufnahmen in der Gegend dieser Absorptionsbandkanten hätten bei der erreichbaren, ungenügenden Homogenität einer Reststrahlung von vornherein falsche Resultate gezeitigt.

2. Verwendung einer durch spektrale Zerlegung und Ausblendung aus dem kontinuierlichen Spektrum ausgesonderten Wellenlänge. Wenn man durch passende Wahl der Röhrenspannung die Gefahr vermeidet, in zweiter Ordnung eine halb so große Wellenlänge als die gewünschte mit auszublenden, so läßt sich auf diese Art beliebig strenge Homogenität erreichen. Aber abgesehen von der geringen Intensität einer solchen Strahlung war zu erwarten, daß es große Schwierigkeiten machen würde, das kleine Strahlenbündel zugleich auf eine Ionisationskammer und auf eine photographische Platte auffallen zu lassen.

3. Verwendung der homogenen K-Eigenstrahlung eines von Röntgenstrahlen getroffenen Elements (Sekundärstrahler). Auch hier ist die Intensität der gelieferten Strahlung viel zu

---

1) Unter dem Ausdruck „Luftionisationskammer“ wird hier und im folgenden eine Kammer verstanden, die gestattet, die beim Durchgang einer Röntgenstrahlung durch Luft ausgelöste Elektronenenergie voll zu messen.

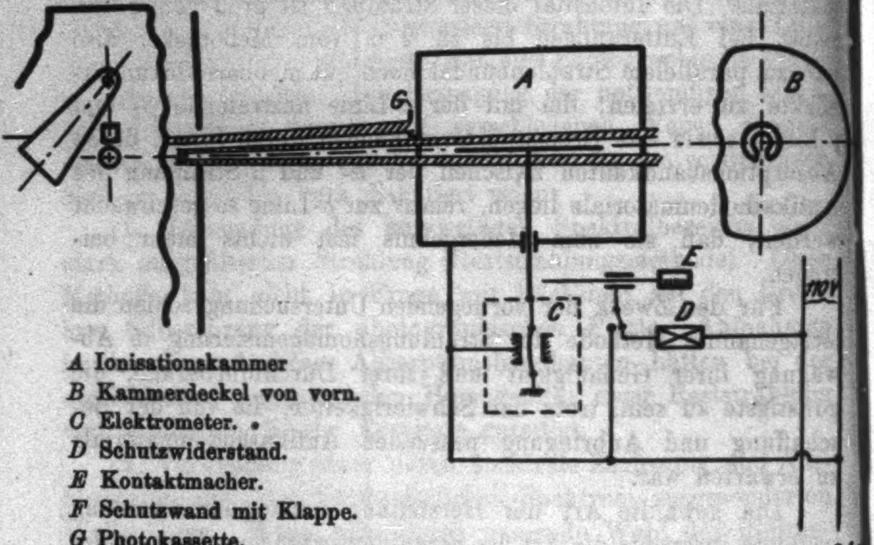
gering oder, bei großer Nähe des Strahlers am Meßobjekt, die Divergenz der Strahlung zur Verwendung in einer großen Ionisationskammer von der erforderlichen Bauart zu groß. Außerdem ist die Homogenität wegen der zugleich austretenden α-, β- und γ-Strahlung (die L-Serie würde ihrer geringen Intensität wegen nicht stören) eine beschränkte.

4. Verwendung der K-Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials. Die Intensität dieser Strahlung ist groß genug, um selbst bei Entfernungen bis zu 2 m vom Meßobjekt, also nahezu parallelem Strahlenbündel noch gut meßbare Sekundäreffekte zu erzielen; die mit der α-Linie austretende β- und γ-Linie, sowie das Bremsspektrum können durch Filter, deren Absorptionsbandkanten zwischen der α- und β-Strahlung des Antikathodenmaterials liegen, relativ zur α-Linie so geschwächt werden, daß sie zum Meßergebnis fast nichts mehr beitragen.

Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung schien die letztgenannte Methode der Strahlungshomogenisierung in Abwägung ihrer Genauigkeit und ihrer Durchführbarkeit die günstigste zu sein, trotz der Schwierigkeiten, die von der Beschaffung und Anbringung passenden Antikathodenmaterials zu erwarten war.

Die gewählte Art der Herstellung homogener Strahlung bedingte ihrerseits die Art des Strahlungserzeugers. Verwendet wurde eine Ionenröhre mit auswechselbarer Antikathode, die unmittelbar auf dem Schliff einer Hochvakuumpumpe stand. Die Antikathode hatte die Form eines Dreikants, der auf jeder Seite ein anderes Material trug; sie konnte unbeschadet dem Vakuum während einer Aufnahmereihe in einem Schliff gedreht werden, so daß immer hintereinander drei Aufnahmen mit verschiedenem Antikathodenmaterial auf einer Platte vereinigt werden konnten. Waren diese drei Werte sichergestellt, so wurde die Antikathode mit neuen Materialien versehen. Nur Silber blieb als Standard dauernd auf der Antikathode. Die an die Röhre angelegte Spannung ließ sich durch das Vakuum leicht regulieren. Die austretende und nach der oben beschriebenen Weise ausgefilterte Strahlung fiel nun durch ein verschließbares Bleifenster zugleich in eine Ionisationskammer und auf eine photographische Platte (Fig. 1).

Die Ionisationskammer war so dimensioniert, daß sie nach den Zahlenangaben **Lenards** über die Reichweite von Kathodenstrahlen[1]) bis zu einer Wellenlänge von 0,14 Å.-E. gestattete, die Energie der in der Kammer ausgelösten Elektronen auf 1 bis 2 Proz. voll zu messen (Holthusenkammer). Bei den Messungen wurde das Bleifenster vor der Ionisationskammer so lange offen gehalten, bis der Faden des mit der Kammer



A Ionisationskammer
B Kammerdeckel von vorn.
C Elektrometer.
D Schutzwiderstand.
E Kontaktmacher.
F Schutzwand mit Klappe.
G Photokassette.

Fig. 1.

verbundenen Elektrometers um eine bestimmte Anzahl von Teilstrichen zusammengefallen war, und die in dieser Zeit entstandene Schwärzung verglichen mit der Schwärzung, die bei gleicher Entladung bei Verwendung der Silberantikathode — der Standardaufnahme — entstanden war. Da die Ionisationswirkung gleich groß gehalten wurde, so ergaben die erhaltenen Schwärzungen nach Abzug des Plattenschleiers unmittelbar das Verhältnis der Schwärzungs- zur Ionisationswirkung bei gleicher auffallender Intensität als Funktion der Wellenlänge der $K\alpha$-Linie des Antikathodenmaterials. Daß die Werte gerade auf das Verhältnis Schwärzung zu Ionisation bei Silbereigenstrahlung = 1 bezogen wurden, ist an sich unwesentlich, erweist sich aber infolge der Lage der Silbereigenstrahlung zwischen dem Brom- und dem Silbersprung als günstig für den Schwärzungsvergleich.

---

[1]) P. **Lenard**, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, Abh. d. Heidelberger Akad. d. W. Nr. 5. 1918.

§ 2. Röhre und Pumpe.

Die Röhre (Fig. 2) hatte den typischen Aufbau einer Ionenröhre, wie sie erstmals von **Siegbahn** zu spektroskopischen Untersuchungen verwendet wurde.[1]

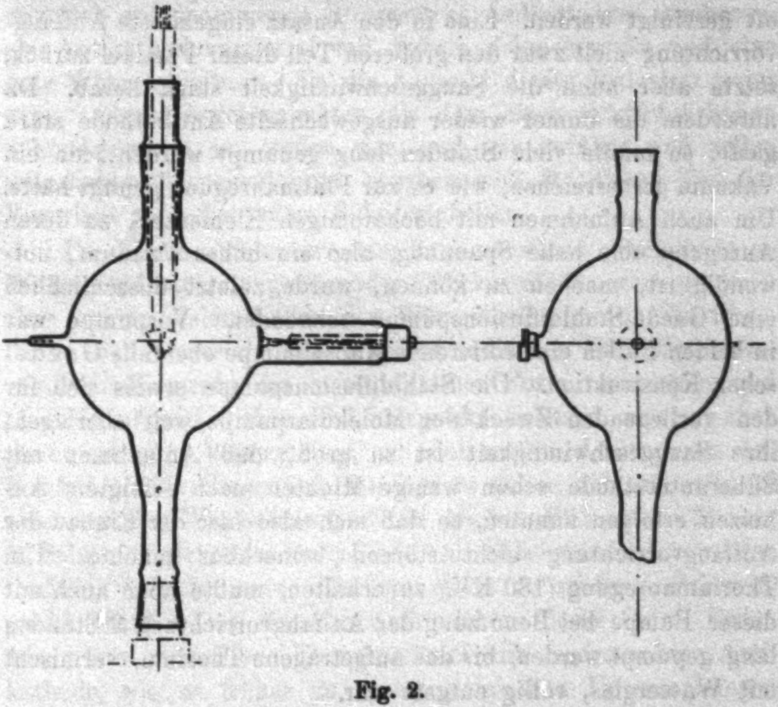


Fig. 2.

Die Strahlung trat durch ein aufgekittetes Aluminiumfenster von 0,04 mm Stärke aus. Ein angeblasenes Glasrohr von großem Querschnitt, das in einem Schliff endigte, saß unmittelbar auf dem Schliff der Hochvakuumpumpe, was den Vorteil kurzer Weglänge zwischen Rezipient und Pumpe bot. Dies erwies sich aber andererseits als großer Nachteil. Denn die Art der Untersuchung brachte es mit sich, daß oft Antikathodenmaterial verwendet werden mußte, das für diesen Zweck denkbar ungeeignet ist, weil es leicht zerstäubt oder verdampft. Vor allem von solchem Material, das in Form von Salzen oder Pulvern auf die Antikathode aufgetragen werden mußte, lösten sich feine Metallstäubchen, die das Sieb der verwendeten Gaede-Molekularpumpe passierten und sich zwischen Kamm und Scheiben der Pumpe festsetzten. Die Pumpe mußte daher oft gereinigt werden. Eine in den Ansatz eingekittete Auffangvorrichtung hielt zwar den größeren Teil dieser Partikel zurück, setzte aber auch die Sauggeschwindigkeit stark herab. Da außerdem die immer wieder ausgewechselte Antikathode stark gaste, so mußte viele Stunden lang gepumpt werden, um ein Vakuum zu erreichen, wie es zur Platinanregung genügt hätte. Um auch Aufnahmen mit hochatomigen Elementen, zu deren Anregung eine hohe Spannung, also ein hohes Vakuum, notwendig ist, machen zu können, wurde zuletzt ausschließlich eine Gaede-Stahldiffusionspumpe verwendet. Vorpumpe war in beiden Fällen eine rotierende Kapselpumpe ebenfalls Gaedescher Konstruktion. Die Stahldiffusionspumpe erwies sich für den vorliegenden Zweck der Molekularpumpe weit überlegen; ihre Sauggeschwindigkeit ist so groß, daß Aufnahmen mit Silberantikathode schon wenige Minuten nach erfolgtem Anheizen erfolgen konnten, so daß sich also hier der Einbau der Auffangvorrichtung nicht störend bemerkbar machte. Um Thoriumanregung (130 KV.) zu erhalten, mußte aber auch mit dieser Pumpe bei Benutzung der Auffangvorrichtung 3 Stunden lang gepumpt werden, bis das aufgetragene Thorium, vermischt mit Wasserglas, völlig entgast war.

---

[1] Hrn. **E. Gundelach** in Gehlberg bin ich für den raschen und kostenlosen Ersatz mehrerer solcher Röhren zu besonderem Dank verpflichtet.

Das Vakuum¹), und damit die gewünschte Röhrenspannung

---

1) Kleine Undichtigkeiten der Verkittung oder des Glases (beispielsweise trat einmal ein sehr schwer nachweisbarer Sprung an der Einschmelzstelle der Kathode auf), konnten bei einem Vakuum von $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ mm Hg durch die in diesen Druckgrenzen sehr empfindliche Änderung der Leuchterscheinung nachgewiesen werden, die dann eintrat, wenn Alkohol- oder Benzindämpfe ins Innere der Röhre eindrangen. Man brauchte also nur die verdächtigen Stellen mit Alkohol oder Benzin zu pinseln, bis sich bei Benetzen der schadhaften Stelle die Leuchterscheinungen änderten.

ließ sich bei der Molekularpumpe durch die Tourenzahl, bei der Diffusionspumpe noch bequemer durch das Luftzulaßventil regulieren, so daß eine an der Röhre angebrachte Palladiumregenerierung bei Verwendung der Diffusionspumpe sich erübrigte.

§ 3. Das Antikathodenmaterial.

Die im Brennfleck erzeugte hohe Temperatur von etwa 700 bis über 2000° C je nach Größe der angelegten Spannung und der aufgenommenen Stromstärke bedingt von vornherein ein Antikathodenmaterial mit hohem Schmelzpunkt und eine gute Wärmeableitung. Da die Auswahl dieses Materials unter ganz andern Gesichtspunkten als dem eines möglichst hohen Schmelzpunktes zu treffen war, und nur zufällig und selten mit diesem übereinstimmte, ergaben sich für diesen Teil der Vorarbeit ganz besondere Schwierigkeiten.

Die Wärmeabfuhr aus dem Kupferdreikant geschah durch Wasserkühlung mit genügender Wirksamkeit; sehr schlecht aber war in vielen Fällen der Wärmetransport von der Oberfläche des Materials zur Kupfergrundlage. Diejenigen verwendeten Elemente, die in metallischer Form vorkommen und einen genügend hohen Schmelzpunkt besitzen, waren auch genügend gute Wärmeleiter, um bei sattem Ansitzen an den Kupferklotz die Wärmeabfuhr sicher zu stellen; sehr ungenügend aber war der Wärmetransport bei solchen Elementen, die nur in Salzen zu erhalten waren, oder als Salze verwendet werden mußten, weil das reine Element einen zu niederen Schmelzpunkt besaß. Das einfache Aufstreichen dieser Salze, Erden oder fein zerteilten Elemente auf die aufgerauhte Antikathode, wie es früher zu spektroskopischen Untersuchungen vollauf genügte, weil nur Lage und Existenz von Linien zu untersuchen waren, lieferte für den vorliegenden Fall eine viel zu geringe Intensität der Eigenstrahlung gegenüber dem Bremsspektrum, da der größere Teil des aufgetragenen Materials durch Wärmeausdehnung, mechanische Erschütterung und Aufladung abbröckelte oder wegflog. Nach vielen Versuchen wurde schließlich in jede Seite des Dreikants, der die Antikathode bildete, eine kreisrunde Vertiefung eingedreht, in welche ein entsprechend großes, rundes Metallscheibchen eingedrückt wurde.

Dieses bestand entweder schon selbst aus dem gewünschten Antikathodenmaterial, sofern eben dieses in metallischer Form vorkam, oder diente, meist noch seinerseits zu einem Näpfchen ausgedreht, als Träger für das Material. Als geeignetstes Bindemittel zum Auftragen pulverförmiger Elemente, Verbindungen oder Salze erwies sich unter den vorliegenden Verhältnissen Wasserglas, unter Umständen, und nicht immer notwendig, vermischt mit Graphit. Bei einigen Materialien, die mit Wasserglas und Graphit angerührt und in die Messingnäpfchen gestrichen waren, bildete, wahrscheinlich schon während des Trocknens, das Wasserglas eine dünne, zusammenhängende Schicht über dem andern Material, die ausreichte, um keine oder nur wenige Kathodenstrahlen bis zum Element gelangen zu lassen, dessen Eigenstrahlung verwendet wurde. In diesen Fällen — es handelte sich um ganz feinpulverige Salze — genügte es aber glücklicherweise, die aufgerauhte Fläche eines Metallscheibchens mit Wasserglas zu befeuchten und dann das Salz aufzureiben. Bei allen nicht rein verwendeten Elementen war es wichtig, daß sie in ihrem Salz stark vertreten waren, und daß ihre Beimengungen von niedriger Ordnungszahl waren, um die relative Linienintensität groß zu halten. Für Selen fand sich kein anderes verwendbares Material als Kupferselenür (Cu_2Se), und folgerichtig machte sich auch der ungewollte Einfluß des in der Ordnungsreihe nur wenig unter Selen liegenden Kupfers in den Aufnahmen geltend. Für Aufnahmen mit Cereigenstrahlung wurde Cersilicium hergestellt, welches aber an der Luft unter Bildung von Siliciumwasserstoffgasen zerfiel und als grobpulveriges Material verwendet werden mußte. Die Schmelztemperatur aller nichtmetallischer Elemente oder Verbindungen durfte in Ansehung ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht unter 1000° C liegen. Besondere Schwierigkeiten machte wegen der notwendigen hohen Anregungsspannung (starke Wärmeentwicklung) die Aufnahme mit der Eigenstrahlung von Thorium. Durch Verwendung von reinem Thorium (Schmelzpunkt 1700°), welches in ganz dünner Schicht in die feilenartig aufgerauhte, mit Wasserglas befeuchtete Antikathode eingestrichen wurde, gelang es, die Wärmeabfuhr so zu verbessern, daß ein kleiner Teil dieses Materials haften blieb.

Endlich ergaben die Aufnahmen, daß Elemente, deren $K\alpha$-Wellenlänge unmittelbar an die kurzwellige Seite eines Absorptionssprungs der Platte grenzten (Brom- und Silbersprung der photographischen Emulsion), nicht zu den Aufnahmen verwendet werden konnten; hier machte sich der Einfluß des nicht streng ausgefilterten langwelligen Endes der Strahlung bemerkbar.[1])

Folgende Tabelle gibt die verwendeten Elemente, ihre für die vorliegende Betrachtung wichtigen Daten und ihre Behandlungsweise[2]) an.

Tabelle 1.

El.	verwendet als	Erstarrungspunkt in °C	Wellenlänge der $K\alpha$-Linie in Å.-E.	Behandlung
Fe	Metall	1515	1,93	1.
Cu	"	1084	1,38	1.
Se	Cu_2Se	1113	1,11	2.
Rb	Rb_2SO_4	1060	0,926	2.
Zr	ZrO_2	ca. 2000	0,793	3.
Mo	metall. als Pulver	2550	0,711	3.
Ag	Metall	960	0,567	1.
Sn	SnO_2	1127	0,490	2.
Ce	CeSi	ca. 1300	0,360	3.
Pt	Metall	1764	0,190	4.
Th	Th	1700	0,140	s. o.

1. Als Scheibchen eingesetzt.
2. Auf die aufgerauhte Fläche eines mit Wasserglas benetzten Metallscheibchens aufgerieben.
3. Mit Wasserglas und Graphit angerührt und in Messingnäpfchen eingestrichen.
4. auf ein Metallscheibchen hart aufgelötet.

§ 4. Die Filter.

Die durch ein Aluminiumfenster von 0,04 mm Dicke austretende Strahlung wurde so ausgefiltert, daß die Schwächung der $K\beta$- und γ-Linie, sowie des Bremsspektrums eine möglichst viel größere ist, als die der $K\alpha$-Linie, die sich sowieso durch ihre größere Intensität vor den andern Linien und dem allgemeinen Spektrum auszeichnet. Man erreicht dies, wie schon oben erwähnt, wenn die austretende Strahlung durch ein Element ausgefiltert wird, dessen *K*-Absorptionsbandkante zwischen der betreffenden α- und β-Linie liegt.

---

[1]) Vgl. Abschnitt § 3.

[2]) Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hr. Prof. **Wilke-Dörfurt** und seinem Assistenten, Hr. Dr. **Reichert**, für Herstellung und Überlassung dieser Präparate bestens zu danken.

Wesentlich für den Grad der erreichten Strahlungshomogenität, und damit für die Genauigkeit der Aufnahmen, ist aber nicht nur die Richtigkeit der Wahl, sondern auch der Dimensionierung der Filter und endlich die Größe der angelegten Spannung. Auf die letztere Überlegung wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Es erwies sich als notwendig, alle verwendeten Filter zu berechnen und teilweise ihre Wirksamkeit durch Aufnahmen mit einem Seemannspektrographen nachzuprüfen. Als Kriterium für die Güte des Filters wurde das Verhältnis der Schwächung durch reine Absorption der α-Linie zur Schwächung der β-Linie angesetzt, nachdem jontometrische und spektrographische Aufnahmen[1]) erwiesen hatten, daß ein Schwächungsverhältnis der α- zur β-Linie von 1:10 noch ausreichend war, um für den vorliegenden Zweck genügend homogene Strahlung zu erhalten, wenn nicht gerade der Ag- oder der Br-Sprung in unmittelbarer Nähe lag. Die Berechnung geschah mit Benützung der **Glocker**schen Absorptionsformel[2]) und gestaltete sich sehr einfach bei Filtern, bei denen das Element in Form eines auf die gewünschte Stärke auswalzbaren Metalls verwendet werden konnte.

Der Streukoeffizient ändert sich über die geringen Wellenlängenunterschiede zwischen der α- und β-Linie nicht; wir können daher, weil nur die Verhältniswerte der zwei verschiedenen austretenden Intensitäten wichtig sind, schreiben:

$$I_{1\alpha} : I_{1\beta} = I_0 \cdot e^{-\bar{\mu}_\alpha d} \cdot e^{-\sigma d} : I_0 \cdot e^{-\bar{\mu}_\beta d} \cdot e^{-\sigma d} = e^{-\bar{\mu}_\alpha d} : e^{-\bar{\mu}_\beta d},$$

wobei $I_{1\alpha}$ und $I_{1\beta}$ die Intensität der α- bzw. β-Linie hinter dem Filter bedeutet.

So ergibt sich:

Tabelle 2.

Antikathode Element	Filterelement	Filterdicke in cm	$e^{-\bar{\mu}_\alpha d}$	$e^{-\bar{\mu}_\beta d}$	Verhältnis $e^{-\bar{\mu}_\alpha d} : e^{-\bar{\mu}_\beta d}$
Cu	Ni	0,002	0,43	0,01	1 : 43
Ag	Pd	0,01	0,25	0,0027	1 : 92
Pt	Wo	0,025	0,27	0,025	1 : 11

---

[1]) Vgl. Abschnitt 5!

[2]) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66. 1918.

Bei der Herstellung von Filtern aus solchen Elementen, die nicht zu Blechen ausgewalzt werden konnten, wurden wasserlösliche Verbindungen[1]) des gewünschten Elementes ausgesucht und die wäßrige Lösung in Löschpapier aufgesogen. Mehrere Lagen des gleichmäßig getrockneten Papieres wurden als Filter verwandt. Die Menge des Elementes wurde durch Wägung der aufgesogenen Menge nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bestimmt. Die Berechnung der Absorption erfolgte mit Hilfe der Mischungsformel 1.

Tabelle 3.

Zusammenstellung der verwendeten Filter.

Eigenstrahlung von	Filter besteht aus	Schwächungsverh. der α- zur β Linie	Bem.
Fe	$KMnO_4$	1 : 60	1.
Cu	Ni	1 : 48	
Se	NH_4AsO_2	1 : 55	
Rb	KBr	1 : 44	
Zr	$Sr(NO_3)_2$	1 : 21	
Mo	$ZrOCl_2$	1 : 28	
Ag	Pd	1 : 92	
Sn	$CdCl_2 \cdot 2H_2O$	1 : 12	
Ce	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1 : 11	2.
Pt	Wo	1 : 11	
Th	$BiONO_3$	1 : 10	2.

1. Dieses Filter wurde durch Aufstreichen von $KMnO_4$ mit Zaponlack auf ein dünnes Papier hergestellt, weil von der weichen Eiseneigenstrahlung mehrfach gefaltetes Papier zu viel absorbiert hätte.

2. Um die notwendige große Flächendichte der Substanz zu erreichen, wurde das Material in eine Celluloidkuvette eingefüllt.

Aufnahme von Elementen, deren Eigenstrahlung an die kurzwellige Seite eines Absorptionssprunges grenzten, mußten wegen der nach der langwelligen Seite hin nicht genügend strengen Ausfilterung wegfallen. Untersuchungen mit der Eigenstrahlung von Strontium ($\lambda_{K\alpha} = 0,876$; verwendet SrO), welche der Wellenlänge des Bromsprunges ($\lambda = 0,917$) und mit der Eigenstrahlung von Antimon ($\lambda_{K\alpha} = 0,472$; verwendet SbNi), welche der Wellenlänge des Silbersprunges ($\lambda = 0,485$) benachbart ist, lieferten gänzlich herausfallende Werte. Da die Ausfilterung nach der kurzwelligen Seite hin schärfer war, ließ sich dagegen eine Aufnahme mit Rubidiumeigenstrahlung, welche unmittelbar an der langwelligen Seite des Bromsprunges liegt, bei geeigneter Wahl der Röhrenspannung bewerkstelligen; Aufnahmen mit Zinneigenstrahlung, der langwelligen Seite des Silbersprunges anliegend, zeigen schon wieder, wenn auch schwach, den Einfluß der ungenügenden Filterung.

---

[1]) Welche keine Elemente ähnlicher Ordnungszahl enthalten durften.

§ 5. Die Röhrenspannung.

Zur Untersuchung darüber, in welchem Spannungsbereich gearbeitet werden konnte, um homogene Strahlung zu erhalten, wurde das Gesetz von Wooten[1]) über die Linienintensität herangezogen. Dieses Gesetz besagt, daß die Intensität der Eigenstrahlung jedes Elementes sich proportional $V^2 - V_0^2$ ändert, wo V die angelegte, V_0 die Anregungsspannung für die gerade untersuchte Serie der Eigenstrahlung des verwendeten Elementes ist. Die Anregungsspannung läßt sich aus der Wellenlänge der Absorptionsbandkante des betreffenden Elementes für jede Serie aus der Einsteinschen Beziehung

$$e V = h \nu$$

leicht berechnen. Eine nach der oben angegebenen Methode ausgefilterte Strahlung wird nun dieses Gesetz gerade und nur so lange erfüllen, als die Eigenstrahlung der Antikathode durch ihre überlegene Intensität die gesamte Strahlung repräsentiert. Der zulässige Spannungsbereich wird um so größer sein, je größer das Verhältnis der Eigenstrahlungsintensität zur Bremsstrahlungsintensität bei gleichem $V = V_0$, aber verschiedenen Elementen ist; d. h., da die Filterwirkung im langwelligen Gebiet eine bessere ist als im kurzwelligen (vgl. Abschnitt 4), wird der zulässige Spannungsbereich bei Verwendung niederatomiger Elemente größer sein als bei solchen hoher Ordnungszahl. Diese Erscheinung wird möglicherweise dadurch unterstützt werden, daß die Energie der Bremsstrahlung bei gleicher Kathodenstrahlenergie mit der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials zunimmt, während unter entsprechenden Bedingungen die Eigenstrahlungsenergie gleich bleiben muß, wenn die

---

1) Wooten, Phys. Rev. 13. S. 71. 1919.

Kosselsche Behauptung[1]) richtig ist, daß der Emissionskoeffizient der Eigenstrahlung vom Material unabhängig ist. Beim Überschreiten einer gewissen Spannung wird sich allerdings der Einfluß des kurzwelligen Endes der Bremsstrahlung durch eine unverhältnismäßige Intensitätszunahme geltend machen.

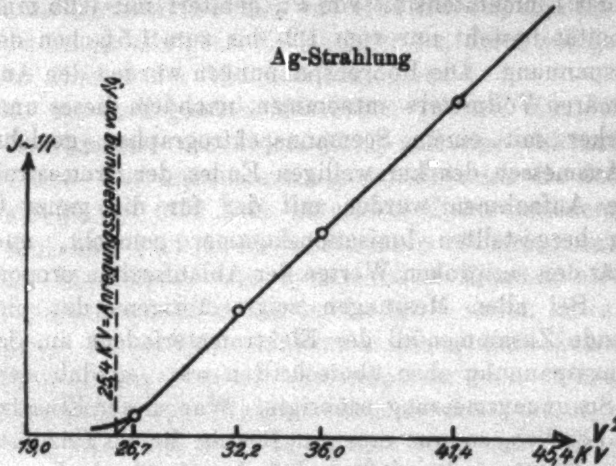


Fig. 3a.

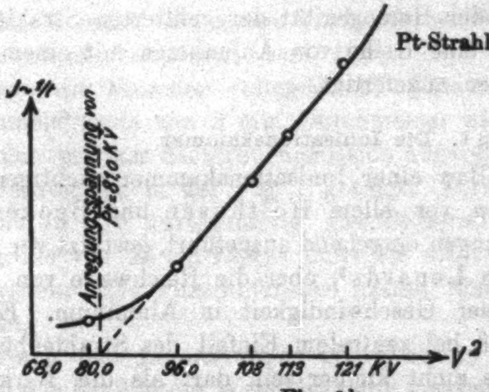


Fig. 3b.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen zeigen die in Fig. 3a und b wiedergegebenen Ionisationsmessungen, die an einem Intensivreformapparat der Veifawerke angestellt wurden. 3a zeigt die Intensitätszunahme der $K\alpha$-Linie der Ag-Strahlung (Filter 0,1 mm Pd) in Funktion der angelegten Spannung; die Gerade schneidet die Abszisse in der Anregungsspannung für Silber. Homogenität der Strahlung besteht zwischen dem 1,1- und dem 2,0fachen der Anregungsspannung. b zeigt die Zunahme der Linienintensität von Pt, gefiltert mit 0,25 mm Wo; Homogenität besteht nur vom 1,2- bis zum 1,5fachen der Anregungsspannung. Die Röhrenspannungen wurden den Angaben des primären Voltmeters entnommen, nachdem dieses unmittelbar vorher mit einem Seemannspektrographen geeicht war durch Ausmessen des kurzwelligen Endes der Bremsstrahlung.

---

[1]) Kossel, Zeitschr. f. Physik 19. S. 333. 1923.

Die Aufnahmen wurden mit der für die ganze Untersuchung hergestellten Ionisationskammer gemacht, und die Intensität den reziproken Werten der Ablaufszeiten proportional gesetzt. Bei allen Messungen zeigte übrigens der plötzlich einsetzende Zusammenfall des Elektrometerfadens an, daß die Anregungsspannung eben überschritten war, so daß sich jede andere Spannungsmessung erübrigte. War dieser Einsatz nicht absolut deutlich, so war dies ein Beweis für die Unzulänglichkeit des Filters, oder dafür, daß das Antikathodenmaterial verdampft war.

Zur Prüfung der Homogenität der gefilterten Strahlungen wurden außerdem eine Reihe von Aufnahmen mit einem Seemannspektrographen angefertigt.

§ 6. Die Ionisationskammer.

Die für den Bau einer Ionisationskammer wichtigen Gesichtspunkte haben vor allem Holthusen und Becker[1]) in früheren Abhandlungen eingehend ausgeführt, gestützt vor allem auf Zahlenangaben Lenards[2]) über die Reichweite von Elektronen verschiedener Geschwindigkeit in Aluminum. Es sei kurz erwähnt, daß bei zentralem Einfall des Strahlenbündels der Kammerradius nicht kleiner sein darf als die Wirkungsweite der raschesten ausgelösten Elektronen, damit diese ihre ganze Energie im Zusammenhang mit Luftmolekeln verlieren

---

1) A. Becker u. H. Holthusen, Ann. d. Phys. 64. S. 625. 1921. H. Holthusen, Fortschritte 26. S. 211. 1919/20.

2) Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen usw. Heidelberg; L. Winter, 1918. 262 S. u. Kurventafel.

können, bevor sie an die Kammerwand gelangen. Weiterhin muß der sogenannte Wandwirkungsausfall durch einen Wandstrahlungsbeitrag kompensiert werden, was für einen ausgedehnten Wellenlängenbereich durch Verwendung von Paraffinfenstern am Kammerein- bzw. -austritt nach den Angaben der genannten Autoren (Becker und Holthusen) erreicht werden soll. Je länger übrigens die Kammer ist, desto weniger macht sich der Einfluß der Wandwirkung geltend.

Die zu vorliegenden Messungen gebaute Kammer hatte einen Durchmesser von 25 cm (licht) und eine wirksame Länge von 27 cm. Der Durchmesser gestattete noch die durch eine Wellenlänge von 0,14 Å.-E. ausgelöste Elektronenenergie (Thorium *Kα*) auf 1—2 Proz. auszunützen (Wirkungsweite etwa 13 cm). Die Wände der zylindrischen Kammer mit einem Aluminiumstift als Elektrode in der Mitte waren innen graphitiert, damit die auftreffende Streustrahlung nicht ihrerseits die Wände zu einer starken Elektronenemission anrege. Im übrigen bestand der Kammerzylinder aus $^1/_2$ mm starkem Zinkblech, das nach außen mit einem 1 mm starken Bleimantel geschützt war. Die Kammerdeckel zeigten nach innen $^1/_2$ mm starkes Aluminiumblech, dann folgte ein Kreisring aus Holz, der der Kammer die nötige mechanische Festigkeit gab, und endlich deckte eine nach vorn 4 mm, nach hinten 2 mm starke Bleilage die Kammer vollends ab. Damit die zentrale Aluminiumelektrode von 2 mm Durchmesser nicht von Strahlung getroffen und zur Elektronenemission angeregt würde, erhielten die Fenster die in der Fig. 1 gezeigte Form. Die Strahlung umgibt so als unvollständig geschlossener Kegelmantel die Elektrode von 25 cm Länge, ohne sie selbst oder ihren Träger zu treffen. Die Paraffinfenster hatten eine Dicke von etwa $^1/_2$ mm.

Nach den Berechnungen Holthusens würde bei diesen Daten der Einfluß der Wandstrahlung maximal 2 Proz. betragen. Tatsächlich konnte bei unserer Kammer zwischen Verwendung von Paraffinfenstern verschiedener Dicke und Papierfenstern keine Änderung der Ergebnisse konstatiert werden. Dagegen ergaben Längenänderungen des zentralen Elektrodenstiftes zwischen 18 und 25 cm bei sehr weicher Strahlung Unterschiede in dem Sinn, daß die Schwärzung durch langwellige

Strahlung bei gleicher Ionisationswirkung größer wurde, j kürzer die Elektrode war; dies hing mit der Lage der Platte über dem Eintrittsfenster der Kammer zusammen und wa nicht eine Folge der verschiedenen absorbierten, sondern de ungleichen auffallenden Energiemengen. Denn durch Verkürzung des Stiftes war der Beginn der jontometrisch wirksamen Kammer schon etwas weiter hinter die Platte zurückverlegt, so daß die auf die Kammer auffallende Intensität um den auf diesem Luftweg absorbierten Energiebetrag geringer war. Dieser Einfluß war aber abhängig von der Wellenlänge und mußte deshalb berücksichtigt werden, während die durch das Quadratgesetz bedingte Intensitätsänderung als unabhängig von der Wellenlänge keinen Einfluß auf die Resultate hatte.

Die durch Streustrahlung hervorgerufene Ionisation ist gegenüber der von der einfallenden Strahlung erzeugten zu vernachlässigen, wie schon von anderer Seite rechnerisch und experimentell nachgewiesen wurde.[1]) Sie beträgt bis zu $^1/_2$ Proz. der primären Ionisationswirkung. In derselben Größenordnung bewegt sich der Einfluß der durch Auftreffen der gestreuten Strahlung auf die Kammerwand erzeugten Elektronenemission bei Graphitierung der Kammer.[2]). In unserem Fall relativer Messung sind diese Einflüsse noch unwesentlicher, da nur ihre Änderungen mit der Wellenlänge, nicht ihre absoluten Größen das Resultat ändern können.

Die Kammer ließ sich mit einem Leuchtschirm bequem einstellen, indem man die beiden Kreisringe des vorderen und des hinteren Abschlußdeckels auf dem Leuchtschirm zur Deckung brachte. Das dem Fokus zugekehrte Fenster hatte Kreisringradien von 9 bzw. 14 mm, das abgekehrte Fenster solche von 11 bzw. 25 mm, damit die radial vom Brennfleck ausgehende Strahlung nicht beim Austritt teilweise auf die Bleiwand treffe. Der Abstand Fokus—Kammermitte konnte so zwischen 150 und 53 cm geändert werden. Er wurde meist auf etwa 80 cm gehalten, aber bei Aufnahme mit ganz langwelliger Strahlung bis zur unteren Grenze verkleinert, um die die Filterwirkung verschlechternde Absorption durch Luft möglichst klein zu halten (vgl. Abschnitt 4 über Filterwirkung!).

---

[1]) **H. Holthusen** u. **A. Becker**, a. a. O.; **O. Berg**, **W. Schwertfeger** u. **R. Thaller**, Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern III. Bd., 2. Heft, 1924.

[2]) **H. Behnken**, Zeitschr. f. techn. Phys. Nr. 1. 1924; **O. Berg**, **W. Schwerdtfeger** u. **R. Thaller**, a. a. O.

Kleine Drehungen der Antikathode hatten innerhalb der Grenzen keinen merklichen Einfluß, die durch die Möglichkeit des Auftreffens der Kathodenstrahlen und den Austritt der Röntgenstrahlen aus dem Aluminiumfenster selbstverständlich gezogen waren.

Der Träger der Aluminiumelektrode in der Kammer führte unmittelbar zu einem Wulffschen Zweifadenelektrometer, welches ebenso wie alle Zuleitungen, um elektrostatisch und gegen Streustrahlen geschützt zu sein, mit 4 mm Blei allseitig umgeben war. Das Elektrometer wurde durch Anschluß an das städtische Netz auf 110 Volt aufgeladen, was trotz der großen Kammerdimensionen infolge der geringen auffallenden Energiedichte zur Erreichung des Sättigungsstromes genügte. Gemessen wurde durch die Entladegeschwindigkeit zwischen gleichen Teilstrichen. Die Empfindlichkeit betrug etwa 2 Volt pro Teilstrich.

An der vorderen Kammerwand befand sich ein Bleirahmen mit Fenster unmittelbar über dem Eintritt in die Kammer zur Aufnahme der Kasette. Verwendet wurden durchweg Hauff-Röntgenplatten, die nach der Belichtung bei 18° C $4^{1}/_{2}$ Minuten lang in Hauff-Adurolentwickler, 1 : 5 mit Wasser verdünnt, entwickelt wurden. Die Feldgröße auf der Platte betrug etwa 2 qcm, konnte also mit einem Martensphotometer bequem ausphotometriert werden.

Um die auffallende Energie auf die beiden Meßgeräte (Kammer und Platte)[1] gleich zu halten, wurde noch die Wirkung des vorderen Kammerfensters aus Paraffin, bzw. des schwarzen Papiers vor der Platte dadurch ausgeglichen, daß Papier derselben Dicke auch vor der Kammer, und ein entsprechendes Paraffinfenster auch vor der Platte angebracht wurden.

---

[1] Für die kostenlose Belieferung mit Plattenmaterial bin ich der Firma **Hauff** in Feuerbach zu größtem Dank verpflichtet.

§ 7. Das Verhältnis der Schwärzungs- zur Ionisationswirkung bei gleicher auffallender Energie in Funktion der Wellenlänge.

Mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung konnten nun jeweils drei Aufnahmen mit drei verschiedenen Antikathodenmaterialien auf einer Platte vereinigt werden. Die Belichtungszeit war durch den gleichzeitig erfolgenden Elektrometerzusammenfall vorgeschrieben, wie dies schon im ersten Abschnitt beschrieben ist. Die Zeiten wurden außerdem mit der Stoppuhr bestimmt, um eventl. den Spontanabfall berücksichtigen zu können, welcher sich aber in den meisten Fällen als unerheblich erwies. Die Aufnahmen wurden bei allen Elementen vielfach wiederholt, und der Mittelwert der mit einem Martensphotometer bestimmten Schwärzungen (absolute Schwärzung nach Abzug des Schleiers) in den unten stehenden Tabellen verwendet. Die Größe der Felderschwärzungen bewegte sich in den Grenzen zwischen 0,15 bis 0,5. Die von **Glocker** und **Traub** gefundene durchgängige Geradlinigkeit des Schwärzungsgesetzes im Bereich der von ihnen verwendeten Wellenlängen[1]) erlaubt im benützten Schwärzungsgebiet ohne weiteres, bei ein und derselben Wellenlänge die Schwärzung proportional der photographisch gemessenen Intensität zu setzen. Weil aber das Auge auf kleinere Unterschiede reagiert als das Photometer, wurde nach ungefährer Orientierung über die zu erwartenden Resultate die Elektrometerentladung so variiert, daß sich gleiche Schwärzungen ergaben. Diese Änderung der Elektrometerentladung war allerdings nur im Hinblick auf die Geradlinigkeit der vorher ermittelten Eichkurve des Elektrometers im benützten Spannungsbereich erlaubt.

Wie im ersten Abschnitt schon erwähnt wurde, befand sich auf jeder Platte auch eine Aufnahme mit Silberantikathode; das Verhältnis der photographisch zur jontometrisch gemessenen Intensität bei der Wellenlänge der Silber-$K\alpha$-Linie wurde willkürlich = 1 gesetzt. Da die Ionisationswirkung konstant gehalten, oder auf konstante Ionisationswirkung umgerechnet wurde, so ergaben die Schwärzungen bei Verwendung anderer Eigenstrahlungen dividiert durch die bei Silbereigenstrahlung erhaltene Schwärzung unmittelbar die gesuchten Verhältniswerte bezogen auf den Silberverhältniswert = 1.

---

1) **R. Glocker** u. **W. Traub**, a. a. O.

Da die Platten 2 cm vor Beginn der wirksamen Kammer lagen, mußten die Schwärzungswerte der extrem-langwelligen Strahlung mit einem Korrekturfaktor erweitert werden, um Schwärzung und Ionisation auf gleiche auffallende Intensität zu reduzieren. Da auf die Berechnung der Absorptionskoeffizienten in Luft erst im nächsten Abschnitt eingegangen wird, so sei hier nur angegeben, daß bei der Eigenstrahlung von Eisen das 0,96fache, von Kupfer das 0,98fache, von Selen das 0,99fache der auf die Platte fallenden Energie auf die Kammer fiel; mit diesen Faktoren wurde die Schwärzung multipliziert. Bei den übrigen Wellenlängen konnte von einer Korrektur abgesehen werden.

Schwärzung bei Verwendung von Antikathoden aus:

Fe, Cu, Se, Rb, Zr, Mo, Ag, Sn, Ce, Pt, Th,

dividiert durch die Schwärzung bei Verwendung von Silberantikathode:

0,51, 0,50, 0,49, 0,48, 1,03 1,02, 1, 1,0, 2,4, 1,95, 1,6.

In Kurvenform aufgetragen ergeben diese Werte die Fig. 4.

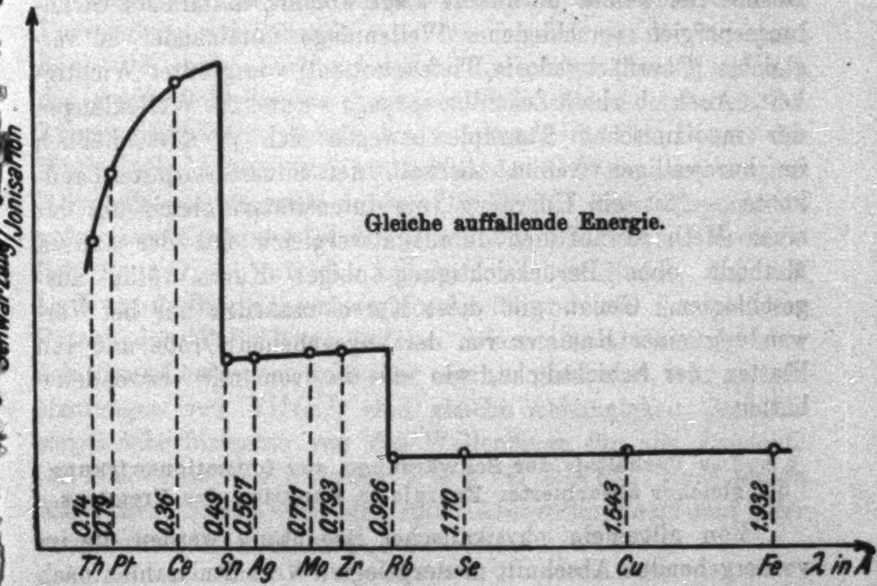


Fig. 4.

Deutlich ist die Wirkung von Brom- und Silberabsorptionsbandkante, hinter denen die Platte gegenüber der Kammer eine erhöhte Sensibilität zeigt; bemerkenswerter ist der teilweise starke Abfall der Kurve gegen das kurzwellige Gebiet in den Gegenden des normalen Absorptionsverlaufs. Zum erstenmal im Verlauf dieser Untersuchung tritt hier deutlich in Erscheinung, daß auch außerhalb der Absorptionssprünge der Photoplatte jontometrische und photographische Messungen keinen unmittelbaren Vergleich zulassen.

Es ist interessant, die erhaltenen Absorptionssprünge mit den theoretisch zu erwartenden zu vergleichen. Berechnen wir die Absorptionskoeffizienten von Bromsilber nach den schon oben benützten Absorptions- und Mischungsformeln, so werden bei einer wirksamen Schichtdicke der Platte von etwa $2-3\cdot10^{-4}$ cm die Verhältniswerte der absorbierten Energien

an der Bromkante 1 : 2.2,
an der Silberkante 1 : 2,5.

Diese Sprünge der absorbierten Energien stimmen mit den experimentell gefundenen Schwärzungssprüngen überein (Fig. 4).

Das Ergebnis dieses Abschnittes ist für die medizinische Dosimetrie, welche oft in die Lage kommt, auffallende Strahlungsenergien verschiedener Wellenlänge miteinander zu vergleichen (Oberflächendosis, Tiefenquotient), von größter Wichtigkeit. Auch oberhalb des Silbersprungs — und die Wellenlängen der medizinischen Therapie bewegen sich ja ausschließlich im kurzwelligen Gebiet oberhalb der Silberabsorptionsbandkante — ist ein Übergang vom Intensitätsvergleich mit der einen Methode auf den Intensitätsvergleich mit der andern Methode ohne Berücksichtigung obiger Kurve völlig ausgeschlossen. Genau gilt diese Kurve natürlich nur bei Verwendung einer Kammer von der angegebenen Größe und von Platten der Schichtdicke, wie sie die von mir verwendeten hatten.

§ 8. Das Verhältnis der Schwärzungs- zur Ionisationswirkung bei gleicher absorbierter Energie in Funktion der Frequenz.

Von allgemein physikalischer Bedeutung werden die im vorhergehenden Abschnitt niedergelegten Verhältniszahlen nach ihrer Umrechnung auf gleiche *absorbierte* Energie. Zu dieser

Umrechnung ist die Kenntnis der reinen Absorptionskoeffizienten von Luft und von Bromsilber notwendig. Leider sind die Angaben der verschiedenen Autoren über die Schwächungskoeffizienten von Luft nicht ganz einheitlich. Auch Umrechnungen von Aluminium- oder Wasserabsorptionswerten auf Luftabsorptionswerte liefern immer wieder etwas verschiedene Resultate. Die Kurven, die man auf der Aufzeichnung solcher Werte verschiedener Autoren enthält (log μ in Funktion von log λ), haben die Steigung ungefähr gemeinsam bis herunter zu einer Wellenlänge von etwa 0,5 Å.-E., wo dann der Einfluß der Streukoeffizienten die Kurven flacher werden läßt. In der Mitte der erhaltenen Kurven liegt die nach der Glockerschen Absorptionsformel theoretisch errechnete Kurve des reinen Absorptionskoeffizienten. Da sie vom Streukoeffizienten unabhängig ist, verläßt sie die experimentellen Funktionen des Schwächungskoeffizienten bei einer Wellenlänge von etwa 0,5 Å.-E. Die von Siegbahn neuerdings angegebenen Werte haben einen etwas flacheren Verlauf in Funktion von log λ, als die der meisten anderen Autoren; doch stützen sich seine Angaben nur zum Teil auf eigene Messungen an homogenen Strahlen, zum Teil auf frühere Messungen Barklas, der bei Verwendung von Sekundärstrahlern zugleich mit der Strahlung der α-, β- und γ-Linie arbeitete. Im großen ganzen ist nach den neueren Messungen heute wahrscheinlicher, daß sich der Absorptionskoeffizient mit der 3. als mit der 2,8. Potenz der Wellenlänge ändert und wir wollen diesen Wert auch unseren Berechnungen zugrunde legen. Der Einfluß dieses Exponenten auf unsere Rechnung ist übrigens völlig unbedeutend; wesentlich ist nur, ob wir die Annahme machen dürfen, daß sich Luft- und Bromsilberabsorptionskoeffizient mit der gleichen Potenz der Wellenlänge ändern. Dieser Annahme steht aber kein Grund entgegen, wohl aber ergeben ganz neue, sehr genaue Messungen von Allen[1]) eine gleiche Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge für alle Elemente von Kohlenstoff bis Wismuth ($Z = 6$ bis $Z = 83$). Nach seinen Aufnahmen ändert sich der reine Absorptionskoeffizient aller untersuchter Materialien mit $\lambda^{2,92}$.

---

1) Allen, Phys.-Rev. **24.** S. 1. 1924.

Die Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie geschieht unter Zugrundelegung der von Küstner[1]) aus Aufnahmen Hewletts, Richtmyers und anderen errechneten Formel der Luftabsorptionskoeffizienten. Der Einfluß der Edelgase ist dabei berücksichtigt. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten erfolgt mit der 3. Potenz der Wellenlänge. Die für unsere Strahlungen daraus errechneten reinen Absorptionskoeffizienten sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Zur Bestimmung der reinen Absorptionswerte des Bromsilbers auf der Platte wurden die Schwächungswerte für Brom und Silber aus Messungen von Wingardh für = 0,708 Å.-E. (Molybdän-K-Strahlung) zugrunde gelegt. Diese Grundwerte wurden mit Hilfe der schon oben benutzten Mischungsformel und der theoretisch berechneten Sprungfaktoren einer unendlich dünnen absorbierenden Bromsilberschicht für die benutzten Wellenlängen und für die Plattenemulsion umgerechnet. Die wirksame Kammerlänge betrug 27 cm, die wirksame Schichtdicke nach Angabe der herstellenden Firma $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm. So ergaben sich die Werte der Tab. 5.

Tabelle 5.

El.	$\lambda_{K\alpha}$	λ^3	$\bar{\mu}_{\text{Luft}}$	$\bar{\mu}_{\text{AgBr}}$	$(1 - e^{-\bar{\mu} D})$ in Luft	$(1 - e^{-\bar{\mu} D})$ in AgBr
Fe	1,932	7,21	0,0239	2600	0,478	0,4520
Cu	1,543	3,674	0,01215	1330	0,280	0,2644
Se	1,109	1,364	0,00452	491	0,115	0,1070
Rb	0,926	0,794	0,002615	286	0,0688	0,06385
Zr	0,793	0,490	0,001690	415	0,0446	0,00180
Mo	0,711	0,355	0,001207	295	0,0321	0,06550
Ag	0,567	0,182	0,000620	151	0,0167	0,03420
Sn	0,490	0,118	0,000402	98	0,0109	0,02285
Ce	0,360	0,0466	0,000160	99	0,00432	0,02260
Pt	0,190	0,00686	0,0000236	14,55	0,000638	0,00335
Th	0,140	0,00274	0,00000942	5,81	0,000255	0,00134

Die erhaltenen absoluten Schwärzungswerte in ihrem Verhältnis zum absoluten Schwärzungswert der Silbereigenstrahlung haben wir nur noch mit dem Verhältnis der in der Luftkammer absorbierten zu der in der Plattenschicht absorbierten Energie

---

[1]) H. Küstner, Strahlentherapie 17. S. 1. 1924.

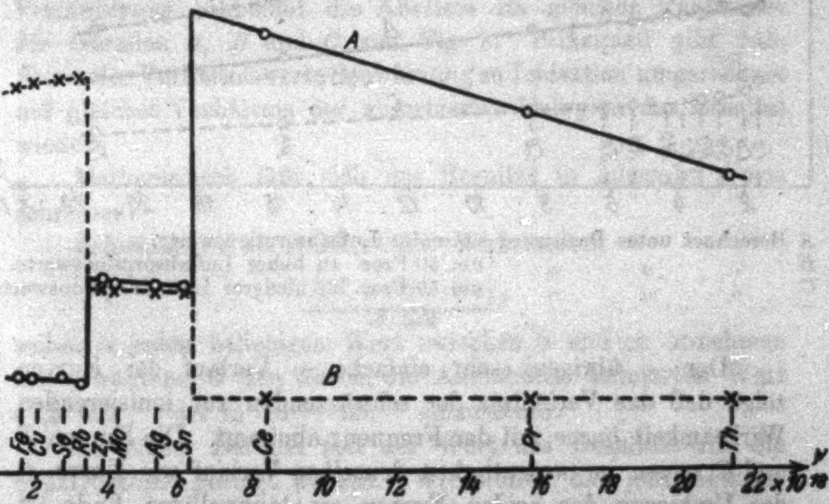
$$K = \frac{J_0\left(1 - e^{-\beta_{\text{Luft}}\,L}\right)}{J_0\left(1 - e^{-\beta_{\text{AgBr}}\cdot D}\right)}$$

zu multiplizieren, um so die Werte für das Verhältnis der Schwärzungswirkung zur Ionisationswirkung bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie zu erhalten.

Tabelle 6.

El.	Fe	Cu	Se	Rb	Zr	Mo	Ag	Sn	Ce	Pt	Th
K	1,05	1,06	1,07	1,07	0,488	0,488	0,487	0,486	0,191	0,19	0,19
S	0,51	0,50	0,49	0 48	1,03	1,02	1,00	1,00	2,40	1,95	1,60
K. S.	535	530	520	515	505	500	487	486	458	371	305

Um ein Bild von dem Einfluß der Umrechnungskoeffizienten zu gewinnen, zeichnen wir zunächst in Fig. 5 nochmals den

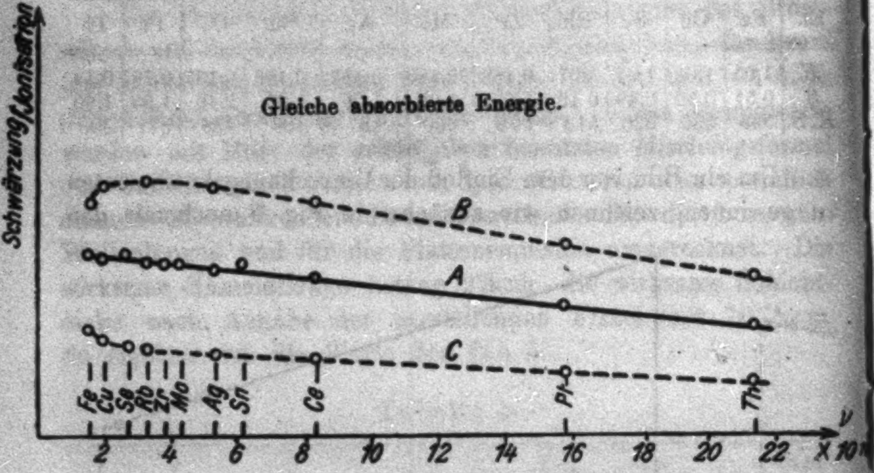


A Verhältnis der Schwärzung zur Ionisation bei gleicher auffallender Energie.
B Verhältnis der absorbierten Energien in der Kammer bzw. in der Platte.

Fig. 5.

Verlauf der Schwärzungs- zur Ionisationswirkung bei gleicher *auffallender* Energie, diesmal in Funktion der Frequenz, und den Verlauf der Umrechnungskoeffizienten *k* auf. In Fig. 6 geben wir die Werte *K·S*, also das Produkt der Ordinaten der

Kurven in Fig. 6 in Funktion der Frequenz wieder. Diese Werte ergeben das Verhältnis der Schwärzungs- zur Ionisationswirkung bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie. Um die durch die Unsicherheit der Luftabsorptionswerte mögliche Ungenauigkeit zu erkennen, wurden dieselben Berechnungen auch für Luftabsorptionswerte durchgeführt, die 50 Proz. größer, bzw. 50 Proz. kleiner als die oben verwendeten Werte angenommen wurden. Der Umrechnung mit diesen Werten entspricht der Verlauf der Kurve *B* bezw. *C*.



A Berechnet unter Benutzung normaler Luftabsorptionswerte.
B " " " um 50 Proz. zu hoher Luftabsorptionswerte.
C " " " um 50 Proz. zu niederer Luftabsorptionswerte.

Fig. 6.

Der — übrigens sehr einfache — Verlauf der Kurven zeigt, daß das Verhältnis der schwärzenden zur ionisierenden Wirksamkeit *linear* mit der Frequenz abnimmt. Die Kurven *B* und *C* zeigen im wesentlichen denselben Verlauf wie Kurve *A*; das Umbiegen der beiden Kurven am langwelligen Ende ist zweifelsohne nicht physikalisch begründet, sondern eine Folge der unrichtigen Annahme der Luftabsorptionskoeffizienten. Das Ergebnis ist also in weiten Grenzen unabhängig von den tatsächlichen Absorptionskoeffizienten. Denn statt der Luftabsorptionswerte hätten wir natürlich auch die Absorptionswerte von AgBr um ± 50 Proz., oder beide um ± 25 Proz. mit derselben Wirkung ändern können. Dabei ist besonders darauf hinzuweisen, das den gestrichelten Kurven *B* und *C* nicht etwa bloß in bezug auf die Kurve *A* ein qualitativer Wert zukommt, sondern daß sie für den praktischen Zweck dieser Arbeit, also für die Verwendung in der Spektroskopie, ebenso nutzbar gemacht werden können, wie die Kurve *A*. Denn eine absolute Angabe über die Steigung der Geraden läßt das Resultat nicht zu, weil wir ja den Schwärzungseffekt mit dem Ionisationseffekt nicht unmittelbar vergleichen können und ganz willkürlich irgendeinen Verhältniswert = 1 gesetzt haben. Das ist aber kein Hindernis für die Verwendbarkeit des Resultats für die Zwecke der Spektroskopie. Denn alle Kurven schneiden in ihrer Verlängerung die Abszisse im gleichen Punkt; ja, ohne jede Umrechnung gibt schon der dritte Ast der Kurve Schwärzung zu Ionisation bei gleicher auffallender Energie auf der Seite der hohen Frequenzen (Fig. 5) das Resultat in verwertbarer Form wieder. Auch seine Verlängerung schneidet die Abszisse im gleichen Punkt wie die Geraden *A*, *B* und *C* von Fig. 9. Prinzipiell gibt jede Kurve der Verhältniswerte Schwärzung zu Ionisation umgerechnet auf gleiches Verhältnis der absorbierten Energien das Resultat wieder.

Mathematisch läßt sich das Resultat in folgender Form schreiben:

Schwärzende zu ionisierender Wirksamkeit =

$$\underline{S/J = m(C - \nu)}\,,$$

wobei m jeden beliebigen Wert zwischen 0 und ∞ annehmen kann, während C den durch die Aufnahmen definierten Wert 47,5 hat. ν ist in $10^{+18}\cdot\text{sec}^{-1}$ einzusetzen.

An einem Beispiel soll der Wert des Resultats für die Spektroskopie gezeigt werden. Wir wollen das jontometrisch gefundene Ergebnis über das Verhältnis der Intensität der Pt—$L\alpha_1$ zu der Intensität der Pt—$K\alpha_1$-Linie mit dem photometrisch gefundenen Ergebnis vergleichen. Die Wellenlänge der Pt—$L\alpha_1$-Linie beträgt 1,31 Å.-E., die der Pt—$K\alpha_1$-Linie 0,19 Å.-E. Wenn Platten- und Kammerdimensionen von ähnlicher Größe sind, wie die bei vorliegenden Aufnahmen verwendeten, so geschieht die Umrechnung einfach unter Benützung der Kurve in Fig. 5. Wir haben dort für das Verhältnis der

Schwärzungs- zur Ionisationswirkung für eine Wellenlänge von 1,31 Å.-E. den Wert 0,495 für die Wellenlänge 0,19 Å.-E. den Wert 1,95 festgestellt. Es ist also für die Wellenlänge 1,31 Å.-E.

$$S \sim J \cdot 0{,}495$$

$$\text{für } \lambda = 0{,}19 \text{ Å.-E.}: S \sim J \cdot 1{,}95,$$

für S bzw. J setzen wir die spektrometrisch gefundenen Ergebnisse für die betreffende Wellenlänge ein; setzen also

$$^{S}(\mathrm{Pt}—L\alpha_1) \sim {}^{J}(\mathrm{Pt}—L\alpha_1)^{\cdot 0{,}495}$$

$$^{S}(\mathrm{Pt}—K\alpha_1) \sim {}^{J}(\mathrm{Pt}—K\alpha_1)^{\cdot 1{,}95}$$

Diese Werte lassen sich nun unmittelbar vergleichen.

Sind die Abweichungen der Dimensionen von Kammer und Platte gegenüber den bei den obigen Messungen verwendeten bedeutend, so muß zuerst auf gleiches Verhältnis der absorbierten Energien in Luft bzw. in der Platte umgerechnet werden. Es ergibt sich folgendes Rechnungsschema:

	$\bar{\mu}_{\text{Luft}}$	$(1-e^{-\bar{\mu}D})$ in Luft	$\bar{\mu}_{\text{Platte}}$	$(1-e^{-\bar{\mu}d})$ in Platte	K	S	$S \cdot K$	J
Pt—$L\alpha_1$								
Pt—$K\alpha_1$								

	$C - \nu$	$J(C - \nu)$
Pt—$L\alpha_1$		
Pt—$K\alpha_1$		

Hierbei ist:

K = dem Verhältnis der absorbierten Energien in Luft bzw. in der Platte für die Pt—$L\alpha_1$ bzw. Pt—$K\alpha_1$-Linie.

S = den absoluten Schwärzungen der Pt—$L\alpha_1$- bzw. Pt—$K\alpha_1$-Linie.

$S \cdot K$ die entsprechenden Schwärzungen umgerechnet auf gleiches Verhältnis der absorbierten Energien in Luft bzw. in der Platte.

ν = die Frequenzen der Linien in $10^{18} \cdot \text{sec}^{-1}$.

J das beliebige Maß der beiden Ionisationen.

$C = 47{,}5$.

Vergleichbar werden durch die Umrechnung: $J(C - \nu)$ für Pt—$L\alpha_1$ bzw. Pt—$K\alpha_1$ mit $S \cdot K$ für die entsprechenden Eigenstrahlungen.

§ 9. Kontrolle der Ergebnisse mit einer Druckluftkammer.

Die ganze Aufnahmereihe wurde nun mit einer von Siemens & Halske gelieferten Druckluftkammer wiederholt, die an die Stelle der bisher verwendeten Ionisationskammer kam. Diese Druckluftkammer war nach den von R. Thaller und anderen angegebenen Gesichtspunkten gebaut, wie sie in verschiedenen Veröffentlichungen niedergelegt sind.[1]) Sie wurde mit einer gewöhnlichen Fahrradpumpe auf 6 at aufgepumpt und gestattete so bei ihrem lichten Durchmesser von 13 cm die einwandfreie Messung bis weit in das kurzwellige Gebiet. Die durch den erhöhten Luftdruck bedingte hohe Sättigungsspannung von über 1500 Volt kompliziert die Apparatur wesentlich und macht sie zugleich gegen Fremdeinflüsse empfindlicher. Allein bei der bisherigen Anordnung wäre jedes Elektrometer bei einer durchschnittlichen Faden- oder Schneidenspannung von über 1500 Volt — denn man könnte ja die Kammer an die Schneiden legen, um die Selbstentladung des Fadens bei solchen Spannungen zu vermeiden — viel zu unempfindlich im Vergleich zur photographischen Platte bei gleichen Entfernungen vom Fokus, ganz abgesehen davon, daß unter dem Einfluß des starken elektrischen Feldes um die Zuführung und Durchführung zur Kammerelektrode Entladungsstörungen zu erwarten wären. Deshalb wird bei der Druckluftkammer das Gehäuse, nicht die Innenelektrode, an eine konstante Gleichspannung gelegt, während die zum Elektrometer führende Elektrode zunächst unaufgeladen bleibt. Um im Meßraum ein gleichförmiges Feld zu erhalten, ist die Zentralelektrode von zwei Schutzelektroden rechts und links begrenzt. Diese werden von einem Metallring um die Zuführung zur Zentralelektrode getragen, der sie zugleich mit Erde verbindet, und, isoliert gegen die Kammer wie gegen die Durchführung der Zentralelektrode, die letztere gegen elektrische Felder abschirmt. Gemessen wurde also die Aufladung der Zentralelektrode auf ein beliebiges, aber bei allen Messungen gleiches Potential gegen die Schneiden. Die Empfindlichkeit mußte auf etwa 0,2 Volt/Teilstrich gesteigert werden, was durch Anlegen einer Hilfsspannung von + und — 50 Volt zu erreichen war. Die

---

1) O. Berg, E. Schwerdtfeger u. R. Thaller, a. a. O.

Aufladung des Kammergehäuses geschah mit Hilfe der Hullschen Schaltung, da eine 2000 Voltbatterie nicht zur Verfügung stand. Ein Bild des Aufbaues und der Aufladevorrichtung gibt Fig. 7.

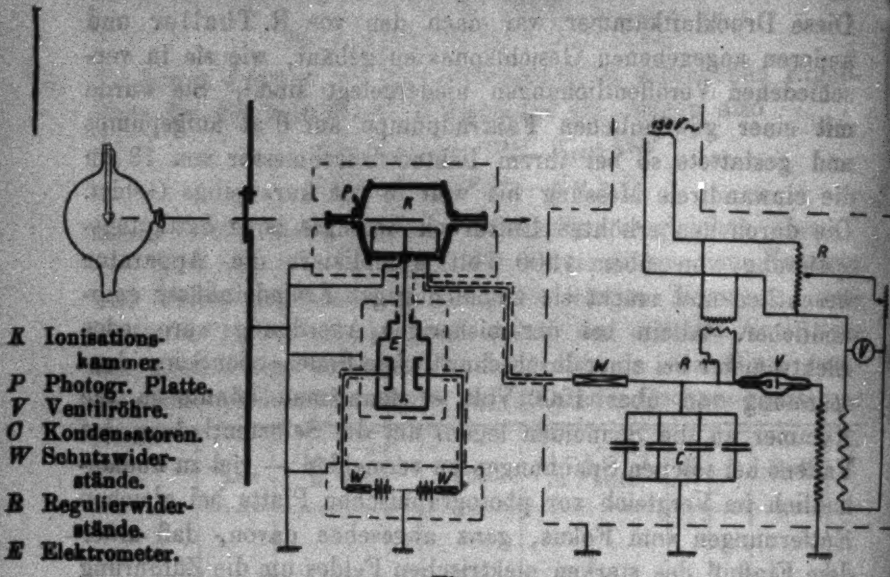

K Ionisationskammer.
P Photogr. Platte.
V Ventilröhre.
C Kondensatoren.
W Schutzwiderstände.
R Regulierwiderstände.
E Elektrometer.
P
K
E
W
W
W
A
V
C
R
V
130 V~

Fig. 7.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen bei Verwendung der Holthusenschen Kammer stellen wir die Verhältniszahlen, d. h. die *K·S*-Werte dieser und der früheren Aufnahme zusammen.

Tabelle 7.

K·S-Wert für	Cu	Ag	Ce	Pt	Th
Holthusenkammer	530	487	458	371	305
Druckluftkammer	500	487	445	380	310

Das Resultat ist also auch diesmal dasselbe mit genügender Genauigkeit, wenn man die Fehlerquelle bei der Umrechnung auf gleiche auffallende Intensität, also die Unsicherheit vor allen Dingen des Kupferwertes berücksichtigt.

Der Firma Siemens & Halske in Berlin danke ich an dieser Stelle bestens für Herstellung und Überlassung der beschriebenen Druckluftkammer.

§ 10. Theoretische Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen.

Die Meßergebnisse zeigen im Bereich von über 4 Oktaven, daß das Verhältnis der photographischen zur ionisierenden Wirksamkeit einer Röntgenstrahlung linear mit steigender Frequenz fällt. Über die Umsetzungskoeffizienten absorbierter Röntgenstrahlung in die eine oder andere Energieform selbst läßt sich hieraus nur entnehmen, daß die beiden Umsetzungskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge ähnlichen Gesetzen unterworfen sind. Zugleich ist der Verlauf der Geraden ein neuer Beweis, daß mindestens einer der benützten Sekundäreffekte bei gleicher absorbierter Strahlungsenergie eine Wellenlängenabhängigkeit zeigt. Weitere Folgerungen aus den Resultaten dieser Untersuchung dürfen berechtigterweise erst dann gezogen werden, wenn der Verlauf eines der beiden Umsetzungskoeffizienten selbst in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt ist. Neue Untersuchungen hierüber haben L. **Grebe** und L. **Kriegesmann** veröffentlicht[1]); da aber die Resultate zur Zeit der Veröffentlichung dieser Arbeit nur auszugsweise wiedergegeben sind, so lassen sie noch keine Prüfung ihrer Meßgenauigkeit zu und sollen hier nicht mehr einbezogen werden. Ebenso erstrecken sich die Untersuchungen von **Eggert** und **Noddack**[2]) über die Abhängigkeit der photographischen Wirksamkeit von der Wellenlänge noch nicht so weit ins kurzwellige Gebiet der elektromagnetischen Wellen, daß sie für unser Resultat verwendbar wären.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, die gestattet, die photographische bzw. ionisierende Wirksamkeit homogener Röntgenstrahlung gleicher auffallender Energie in einem großen Wellenlängenbereich miteinander zu vergleichen.

Es ergibt sich auch außerhalb von Brom- und Silbersprung eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der photographischen zur ionisierenden Wirksamkeit gleicher auffallender Strahlungsenergien in Funktion der Wellenlänge.

---

[1]) L. **Grebe** u. L. **Kriegesmann**, Zeitschr. f. Phys. 28. H. 2. 1924.

[2]) J. **Eggert** u. W. **Noddack**, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 299. 1923.

Nach Umrechnung der erhaltenen Werte auf gleiche absorbierte Energie in Ionisationskammer bzw. photographischer Platte ergibt sich ein überraschend einfacher Verlauf des Verhältnisses von photographischer zu ionisierender Wirksamkeit gleicher absorbierter Energiemengen in Funktion der Frequenz, welcher dem Gesetz

$$S/J = m(47{,}5 - \nu)$$

folgt.

Es wird an einem Beispiel vorgerechnet, wie sich das Resultat der quantitativ messenden Spektroskopie nutzbar machen läßt.

Die Messungen werden durch Aufnahmen mit einer Druckluftkammer kontrolliert.

Vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1923 bis Oktober 1924 am Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule in Stuttgart zum großen Teil aus den freundlichst zur Verfügung gestellten Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft ausgeführt. Ich freue mich, an dieser Stelle Gelegenheit zu haben, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. R. Glocker, für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

(Eingegangen 14. Januar 1925.)

6. *Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen;*
von Siegbert Wiesner.

L. Meyer[1] hat als erster darauf hingewiesen, daß Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze durch kleines Atomgewicht bedingt seien. Richarz[2] hat den Sachverhalt eingehender untersucht und gefunden, daß bei kleinem Atomgewicht *und* Atomvolumen größere Abweichungen von jenem Gesetze auftreten werden. Die Vermutung liegt nahe, daß die stärkste Anomalie im Gange der spezifischen Wärmen, nämlich der Sprung beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, ebenfalls von jenen beiden Größen abhängig ist. Ein solches und zwar einfaches Gesetz existiert in der Tat und wird durch die vorhandenen Messungsergebnisse aufs beste bestätigt. Freilich bedarf die Ableitung des Gesetzes mancher Hypothese, doch wird man sich zufrieden geben müssen, wenn die Hypothesen plausibel sind und sich dem Gang anderer physikalischen Erkenntnisse anpassen.

Das Bild, das ich mir von dem schmelzenden Körper mache, ist ganz das der kosmogonischen Theorie: Die Atome ballen sich auf Kosten der Schmelzwärme zu rotierenden Klumpen zusammen. Diese Hypothese wird nicht weiter verwundern, sie tritt in verschiedenen Variationen in kinetischen Theorien auf.

Bedenklicher ist die zweite Annahme: Die Rotationsenergie, die jeder Klumpen beim Schmelzen erhält, ist seiner Frequenz proportional, d. h. jeder Klumpen erhält im Nullpunkt des flüssigen Zustandes die Nullpunktsenergie $l \nu$. Diese Annahme hat einen starken Analogiegrund für sich, denn das Bild, das neuere Untersuchungen vom Atom beim Nullpunkt entwerfen, erscheint in unseren Klumpen vergrößert wieder.

---

[1] Die modernen Theorien, 2. Aufl. S. 107.

[2] Vgl. z. B. A. Winckelmann, Handb. d. Phys. 3. S. 189f.

Die Anzahl der Freiheitsgrade der in einem Grammatom enthaltenen Klumpen ist gerade so groß, wie wenn die Klumpen, statt zu rotieren, frei schwingen würden. In diesem Fall wende ich auf die Klumpen die Debyéschen Überlegungen an und erhalte für die Anzahl der Freiheitsgrade eines Grammatoms

$$\frac{4\pi V \nu_m^3}{c^3};$$

hierin bedeutet V das Volumen eines Grammatoms der Flüssigkeit, ν_m die maximale für die Berechnung der Anzahl der Freiheitsgrade zulässige Schwingungszahl und c die „mittlere“ Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die ich die Schmelzflüssigkeit in erster Näherung als ideale auffassend, für alle Schmelzen als gleich annehme.

Indem ich nun, wie es den neueren Anschauungen gemäß ist, annehme, daß das elastische ν_m auch eine korpuskulare Bedeutung hat und demgemäß den kugelförmigen Klumpen eine Eigenfrequenz von diesem Betrage beilege, habe ich, unter M die Masse, unter I das Trägheitsmoment und unter r den Radius eines Klumpens verstanden, nach der zweiten Annahme:

$$l\nu_m = \frac{I}{2}(2\pi\nu_m)^2 = \frac{M r^2 (2\pi\nu_m)^2}{5},$$

also:

$$\nu_m = \frac{5 l}{4\pi^2 M r^2}.$$

Es ergibt sich somit als Anzahl der Freiheitsgrade, N_k, der in einem Grammatom vereinigten Klumpen:

$$N_k = \frac{125 l^3 V}{16 \pi^5 c^3 M^3 r^6}.$$

Die zwei folgenden Ansätze dürften sich mit kosmogonischen Anschauungen wohl vertragen: Nenne ich u das spezifische Atomvolumen, d. h. das Volumen, das von den Atomen eines Gramms ausgefüllt wird, m das Atomgewicht, so setze ich

(1) $$r^3 \sim \frac{u}{M}$$

und

(2) $$M \sim V m.$$

Daraus ergibt sich

(3) $$N_k \sim \frac{1}{m u^2} .$$

Die zur Temperatursteigerung um 1° notwendige Wärme in einem Grammatom der Schmelzflüssigkeit wird sich auf die Schwingungen der in den Klumpen vereinigten Atome und auf die Rotationsenergie der Klumpen, als ganze betrachtet, verteilen. Nennen wir also die spezifische Wärme der Flüssigkeit c', den auf die inneren Atomschwingungen entfallenden Teil derselben c, so ist die zur Erhöhung der Rotationsenergie pro Grad notwendige Wärme eines Gramms

$$c' - c .$$

Indem ich nun zu der älteren, eine einfache Gesetzmäßigkeit verbürgenden Annahme zurückkehre, verteile ich sowohl c als auch $c' - c$ gleichmäßig auf die Atom- bzw. Klumpenfreiheitsgrade. Es wird demnach c gleich der spezifischen Wärme des festen Körpers und unter a die auf jeden Klumpenfreiheitsgrad pro Temperaturgrad entfallende Energie verstanden, die zur Erhöhung der Klumpenrotation notwendige Wärme pro Grad und für ein Grammatom:

$$m(c' - c) \sim \frac{a}{m u^2} ,$$

oder

(4) $$(c' - c) m^2 u^2 = \mathrm{const.}$$

Dieses Gesetz nimmt einen sehr einfachen, dem bekannten, für ideale Gase geltenden analogen Ausdruck an. Bedeutet nämlich N die Avogadrosche Zahl, so ist

$$M \cdot \frac{N_k}{3} = N m ,$$

also wegen (3)

$$M \sim m^2 u^2 .$$

Also liest sich (4)

(5) $$(c' - c) M = S = \mathrm{const.} ,$$

d. h. die Differenz der Klumpenwärmen ist konstant. Ein anderer Ausdruck des Satzes, der den eingangs erwähnten Richarzschen Überlegungen vollkommen entspricht, wird erhalten, indem man nach (2), unter d die Dichte verstanden,

(6) $$M \sim \frac{m^2}{d}$$

setzt, woraus sich nach (5) ergibt:

$$(c' - c)\ \text{Atomvolumen} \times \text{Atomgewicht} = \text{const.}$$

(2) kann auch folgendermaßen gelesen werden: Bedeutet N_1 die Anzahl der Klumpen im Kubikzentimeter, so folgt aus (2) oder (6) und

$$N_1 M = d,$$
$$N_1 \sim \left(\frac{m}{M}\right)^2,$$

was man wegen (6) auch lesen kann: Bei gleichem Atomvolumen enthalten gleiche Flüssigkeitsvolumina gleich viel Klumpen.

Der Vergleich der Gleichung (4) oder unter $r = m u$ die Atomrefraktion verstanden,

$$\sqrt{c' - c} \cdot r = \text{const.}$$

mit der Erfahrung zeigt gute Übereinstimmung mit den Messungen. Dabei wurde c unseren Voraussetzungen entsprechend aus 6 cal/m berechnet. Von den 16 Elementen, für die in den **Landolt-Börnstein**schen Tabellen des Jahres 1912 die spezifischen Wärmen im flüssigen Zustand angegeben sind, müssen wir aber als irregulär diejenigen ausscheiden, bei denen die gemessene Atomwärme des festen Elementes 6 Kalorien übersteigt, das sind: Li, das schon 80° unter dem Schmelzpunkt die Atomwärme 7,3 Kalorien, K, das 40° unter dem Schmelzpunkt die Atomwärme 7,4 Kalorien und Na, das 80° unter dem Schmelzpunkt die Atomwärme 6,9 Kalorien hat. Ihre Sonderstellung zeigt sich auch in der **L. Meyer**schen Kurve der Atomvolumina, wo alle drei an den Spitzen der drei ersten Kurvenzüge stehen. Ferner scheiden aus Cl und Hg wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes. Es war vorauszusehen, daß unser Gesetz bei niedrigen Schmelztemperaturen nicht stimmen werde. Nach **Pionchon**schen Messungen hat Ag als Flüssigkeit eine kleinere spezifische Wärme als im festen Zustande und scheidet aus, ebenso wie Ga, bei dem die nach dem **Dulong-Petit**schen Gesetze berechnete spezifische Wärme c größer ist als c'. Endlich scheinen die bei **Landolt-Börnstein** angegebenen Werte für P verschiedenen Modifikationen anzugehören. Es bleiben also zu untersuchen: Al, Zn, Cu, S, Br, Pb, Sn, Bi. In der folgenden Tabelle bedeuten c_{sol} die nach dem **Dulong-Petit**schen Gesetze berechnete spezifische Wärme des festen Elementes, c_{fl} die den Tabellen entnommene tiefste, also dem Schmelzpunkt am nächsten gelegene Wärme der Flüssigkeit (c_{fl} des S ist, weil dem Schmelzpunkt näher liegend, denselben Tabellen vom Jahre 1883 entnommen), Δ die zugehörige Differenz, r die Atomrefraktion, die den „Naturkonstanten" von **Erdmann** und **Köthner**, 1905 und **Smiles-Krassa-Herzog**, „Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften", 1914 entnommen ist.

	c_{sol}	c_{fl}	Δ	r	$r\sqrt{\Delta}$
Al	0,222	0,3914	0,1694	7,6	3,131
Zn	0,0918	0,1786	0,0868	9,9	2,921
Cu	0,0944	0,1556	0,0612	11,7	2,92
S	0,187	0,2346	0,0476	13,5	2,97
Br	0,0751	0,1071	0,0320	16,8	3,007
Pb	0,029	0,0471	0,0181	24,1	$3{,}253_5$
Sn	0,0505	0,0637	0,0132	26,8	3,082
Bi	0,029	0,0368	0,0073	37,7	3,22
$PbBr_2$	0,049	0,078	0,029	54,5	3,088 · 3

Die in dem letzten Stoff sich aussprechende Additivität scheint sich auch bei organischen Verbindungen zu bewähren, wenn man H, O und C geeignete Atomwärmen beilegt.

Wien, im Dezember 1924.

(Eingegangen 25. Dezember 1924.)

7. *Nachtrag zur Arbeit: „Über die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen“;*

von H. J. Spanner.

(Ann. d. Phys. 75. S. 609. 1924.)

Bei der Korrektur der vor einiger Zeit erschienenen Arbeit ist leider ein Versehen vorgekommen. Am Schluß der Veröffentlichung sollte es heißen:

In der vorliegenden Arbeit sind Teile aus meiner bisher unveröffentlichten Dissertation (Berlin 1921) angeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit gab mir Hr. Prof. Dr. A. Wehnelt.

So möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. A. Wehnelt, für die mannigfache Unterstützung und das große Interesse an dem Fortgang meiner Untersuchungen den verbindlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität,
Dezember 1924.

(Eingegangen 6. Januar 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

GRUNDZÜGE D
DER OPTISCHEN INSTR
NACH ABBE

von

SIEGFRIED CZAPSKI und OTTO

Bearbeitet von den wissenschaftlichen Mitarbeitern
der Zeissischen Werkstätte
Dr. H. Boegehold, Dr. O. Eppenstein, Dr. H.
Dr. A. König, Prof. Dr. M. v. Rohr

Dritte Auflage

XX, 747 Seiten mit 316 Abbildungen im Text

Rm. 30.—, geb. Rm. 33.—

Zeitschrift für den Physikunterricht: Wer [illegible]
modernen Betrieb der wissenschaftlichen Optik [illegible]
nach dem vorliegenden Buche; er wird reichen Gewinn

LEHRBUCH DER PHY

von

DR. BERNHARD DESSAU
o. Prof. der Physik an der Universität Perugia

Band I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre. VIII, 6
mit 490 Abbildungen im Text. 1922.
Rm. 18.—, geb. R

Band II: Optik und Elektrizitätslehre. VIII,
mit 554 Abbildungen im Text. 1924.
Rm. 20.—, geb.

Physikalische Zeitschrift: In allen Teilen wird [illegible]
verständliche klare Darstellung [illegible]
sätze und der physikalischen [illegible]
auch die [illegible]
[illegible]

Seite
[illegible] Veränderung einiger [illegible] . . . 445
[illegible] Röntgenapparates für Kristallpulver- [illegible] Seemann und Bohlin zur Erzielung [illegible] (Hierzu Tafel VI.) 455
[illegible] Untersuchung einiger [illegible] Methode von Seemann-Bohlin. [illegible] VII.) 470
[illegible] Über wasserfallelektrische Trägerbildung [illegible] Wasser und Salzlösungen und über deren Ober- [illegible] . . . . 49[illegible]
[illegible] Rechnung mit Polyedern; Kristallgruppen [illegible] (Hierzu Tafel VIII.) . . . . 50[illegible]

[illegible] der Annalen wird von den umseitig genannten Herren [illegible] Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien [illegible] zu senden sind. Seine Adresse [illegible]

[illegible] druckfertig einzuliefern und in [illegible] verwendeten Raum nicht zu [illegible]

[illegible] besondere Bedingungen, [illegible]

[illegible] 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible] gewünscht werden, so muß dies [illegible] an die Druckerei auf dessen [illegible], die Sonderabdrücke betreffen- [illegible] Verlagsbuchhandlung zu richten.

[illegible] Physikalischen Gesellschaft können die [illegible]

[illegible] für die Annalen bestimmten Abhand- [illegible] innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] sorgfältiger Ausführung den [illegible] beizulegen (nicht in das Manu- [illegible]. Da die Figuren fortan möglichst in den [illegible] die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible]

[illegible] den Seiten des Manuskriptes [illegible]

1925. № 5.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Die thermische Ausdehnung einiger binären Mischkristallreihen;*

von C. H. Johansson.

1. Einleitung.

Messungen von Ausdehnungskoeffizienten für ganze Legierungsreihen sind besonders in den letzten Jahren mehrmals ausgeführt worden. P. Braesco[1] hat gemessen: CuSb; P. Chevenard[2]: NiCr; K. Bornemann und P. Siebe[3]: SnBi; K. Bornemann und F. Sauerwald[4]: CuSn, CuAl, CuSb, CuZn, AlZn; K. Gilbert[5]: SnPb, SnBi; G. Vincenti und D. Omodei[6]: PbSn. Über ältere Messungen der Amalgamen und Legierungen mit tiefen Schmelzpunkten hat K. Gilbert[5] ein Literaturverzeichnis gegeben. Übrige frühere Messungen sind in Landolt-Börnsteins Tabellen (5. Aufl.) angegeben. Die untersuchten Legierungsreihen sind überwiegend von technischem Interesse, nur zwei von ihnen, Ni-Cr und Fe-Ni, sind Mischkristallreihen ohne größere Mischungslücken. Die Gesetze der Ausdehnung der Mischkristallegierungen sind deshalb noch wenig bekannt. Im folgenden wird durch die Untersuchung der Systeme: Ag-Au, Cu-Ni, Au-Pd, Ag-Pd, Cu-Pd und Cu-Au einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage gegeben werden.

2. Meßanordnung und Material.

Die Ausdehnungskoeffizienten sind nach der Doppelspiegelmethode mit einem Apparate gemessen, deren Hauptzüge in dieser Zeitschrift schon beschrieben sind.[1]) Über einige gemachten Änderungen möchte ich mit der Hilfe von der Fig. 1 kurz berichten.

---

[1] P. Braesco, C. R. 170. S. 103. 1920.

[2] P. Chevenard, C. R. 174. S. 109. 1922.

[3] K. Bornemann u. P. Siebe, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 329. 1922.

[4] K. Bornemann u. F. Sauerwald, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 145. 254. 1922.

[5] K. Gilbert, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 245. 1922.

[6] G. Vincenti u. D. Omodei, Linc. Rend. 3. S. 235. 294. 221. 1887.

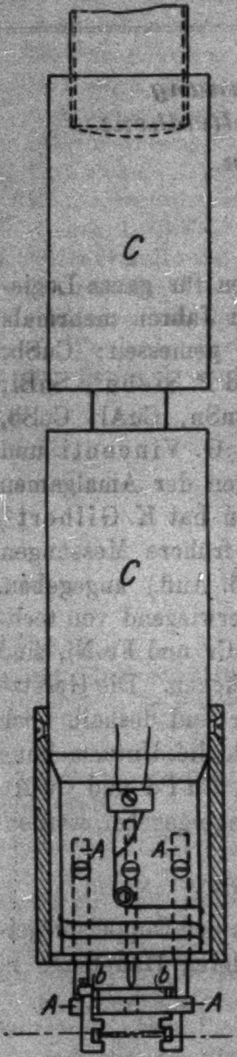


Fig. 1.

Statt relativ Quarz habe ich hier relativ Kupfer gemessen und also nur die ziemlich kleine Differenz in der Ausdehnung zwischen Kupfer und der untersuchten Legierung gemessen, was mit Rücksicht auf die Korrektionen und die prozentischen Fehler vorteilhaft war. Mit Rücksicht darauf, daß die zur Verfügung stehenden Meßdrähte nur eine Länge von etwa 30 mm hatten, wurde der Schneidenabstand ziemlich klein (etwa 15 mm) gemacht. Das Stück (*A-A*) mit den Schneiden (*b-b*) war ganz aus Kupfer und dadurch sehr stabil und bei der Ausdehnung ohne Verzerrungen. Um bei der Abkühlung oder Erwärmung der Anordnung einen langsamen und gleichförmigen Gang der Temperatur zu erzielen, war es an einem ziemlich großen, an der Mitte verjüngten Kupferzylinder (*C-C*) befestigt, der von oben gekühlt wurde. In der Tat ist es jetzt auch gelungen, eine konstante Ganggeschwindigkeit bis zur Temperatur der flüssigen Luft einfach dadurch zu erzielen, daß Luft mehr oder weniger schnell eingepumpt wurde. Um einen guten Wärmeausgleich zwischen dem Platinthermometer und dem Kupferstück zu erhalten, war der Draht dicht rings um den Kupferzylinder angelegt und mittels eines kräftigen Kupfermantels gegen Wärmestrahlung geschützt. Der Dilato-

---

1) **G. Borelius** u. **C. H. Johansson**, Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer, Ann. d. Phys. 75. S. 23. 1924.

meterstreifen, der früher aus Messing gemacht wurde, war jetzt aus Kupferbronze, weil sich Messing bei höheren Temperaturen ungeeignet gezeigt hatte. Vor der Verwendung wurde der Streifen sorgfältig zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und 100° C getempert.

Der Apparat wurde mit einem Drahte aus reinem Kupfer kalibriert unter Zugrundelegung der früher für Kupfer erhaltenen Werte.[1]) Die Messungen sind teils zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der Zimmertemperatur, teils zwischen der Zimmertemperatur und + 60° C. ausgeführt und die Ausdehnungskoeffizienten sind als Mittelwerte für Vierziggradintervalle und die beiden Gangrichtungen berechnet.

Die gemessenen Drähte sind die von E. Sedström hergestellten, an die er seine Messungen von Peltierwärme u. a. gemacht hat. Betreffs Ausgangsmaterialien und Herstellung verweise ich auf seine Dissertation.[2]) Die Gold-Kupferdrähte gehören doch einer später hergestellten Reihe[3]) und die Gold-Silberdrähte sind speziell für die Ausdehnungsmessungen hergestellt worden.

Meßresultate.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabb. 1—4 angegeben und in den Figg. 2—7 sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Konzentrationen in Atomprozent eingezeichnet. Durch die Darstellung der Resultate in Atomprozentdiagramme wird ein Vergleich mit anderen Atomprozentdiagrammen bequem und ferner, wenn Verbindungen vorhanden sind, ihre Lage leicht zu finden sein. Vielleicht wäre es mehr rationell gewesen, Volumenprozent zu verwenden. Wenn man nämlich den mittleren Ausdehnungskoeffizient

$$\gamma = \frac{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

berechnet, ist, weil $v_1 + v_2 = 1$ und $\gamma = 3\alpha$

$$\alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1) v_1$$

---

[1] G. Borelius u. C. H. Johansson, a. a. O.

[2] E. Sedström, Einige phys. Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Stockholm 1924.

[3] E. Sedström, Zur Kenntnis der Gold-Kupferlegierungen, Ann. d. Phys. 75. S. 549. 1924.

und folgendermaßen α eine lineare Funktion der Volumenprozentkonzentration. Eine der Hauptbedingungen der Mischkristallbildung ist aber, daß die Atomvolumina nicht zu verschieden sind, deshalb werden die Kurven ziemlich unverändert, wenn Atom- statt Volumenprozent benutzt wird. Inzwischen sind in den Tabellen sowohl Volumen- als Atomprozent eingeführt.

Tabelle 1.

Ag–Au		+ 35° C	Cu–Ni		+ 35° C
At.-% Au	Vol.-% Au	$\alpha \cdot 10^6$	At.-% Ni	Vol.-% Ni	$\alpha \cdot 10^6$
0	0	19,0	0	0	16,9
30	30	17,35	2,3	2,1	16,65
50	50	16,5	9,8	9,2	16,0
70	70	15,6	18,4	17,4	15,75
100	100	14,4	30,1	28,7	15,2
			38,1	36,6	14,85
			50,1	48,5	14,4
			58,5	56,9	14,15
			69,6	68,2	13,95
			78,6	77,6	13,5
			88,8	88,1	13,35
			94,8	94,3	13,05

Die Kurven sind nach unten gekrümmt und ergeben ohne Ausnahme Ausdehnungskoeffizienten, die kleiner sind, als wenn die Ausdehnung linear von der Konzentration wäre. Es ist zu vermuten, daß dieses für alle vollständige Mischkristallreihen gilt. Die Abweichung der Ausdehnungskoeffizienten von der geraden Linie mögen darauf zurückzuführen sein, daß das Atom des einen Komponenten, das im Gitter ein Atom des anderen Komponenten ersetzt, eine Deformation in diesem Gitter veranlaßt, so daß der mittlere Abstand zwischen den Atomen nicht proportional zur Konzentration wird. Dabei möge eine Verkleinerung der Atombestände, gemäß den Verhältnissen, bei Kompression einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten bewirken.

Die sich ergebenden Störungen hängen anscheinend sowohl von der Ungleichheit des atomären Kraftfeldes der Komponenten als von der Verschiedenheit der Atomvolumina ab. Bei demselben Atomvolumen der Komponenten gibt das spezifische Volumen ein Maß des Atomabstandes, während andernfalls der mittlere Atomabstand kleiner werden möge, als was das spezifische Volumen angibt.

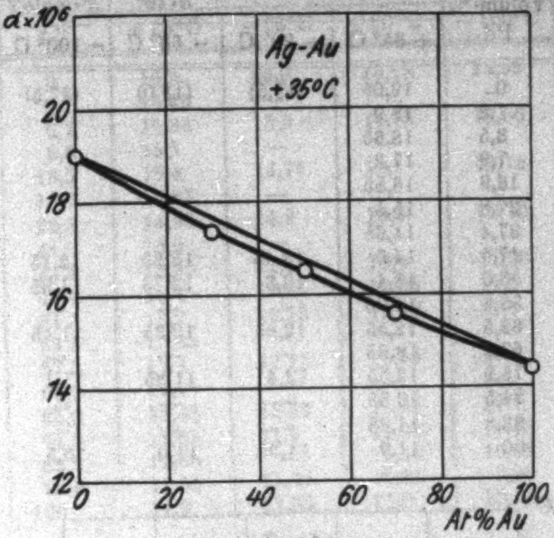


Fig. 2.

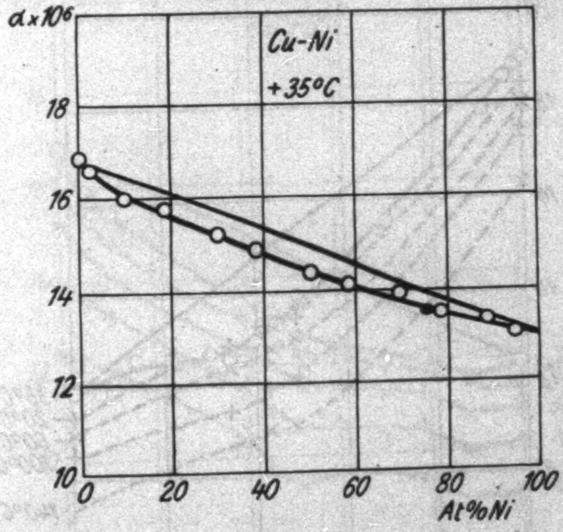


Fig. 3.

Bei Ag-Au haben die beiden Komponenten gleiche Atomvolumina und der Ausdehnungskoeffizient ist auch ziemlich

Tabelle 2.

Atom-% Pd	Volum-% Pd	$\alpha \cdot 10^6$				
		+ 35° C	– 20° C	– 60° C	– 100° C	– 140° C
0	0	19,05	(18,5)	(18,0)	(17,5)	(16,3)
2,0	1,8	18,9				
4,0	3,5	18,65				
8,9	7,9	17,9				
18,9	16,9	16,85				
30,6	27,8	15,5				
40,7	37,4	14,65				
50,9	47,5	14,0	13,45	12,95	12,15	11,1
57,0	53,6	13,4	13,3	12,75	11,95	11,0
60,2	56,8	12,95	—	—	—	—
65,7	62,5	12,55	12,85	12,35	11,45	—
70,1	67,1	12,65	—	—	—	—
78,4	75,9	12,55	12,4	11,85	11,1	10,15
86,4	84,5	12,55	—	—	—	—
94,4	93,8	11,95	—	—	—	—
100	100	11,9	11,35	11,0	10,5	—

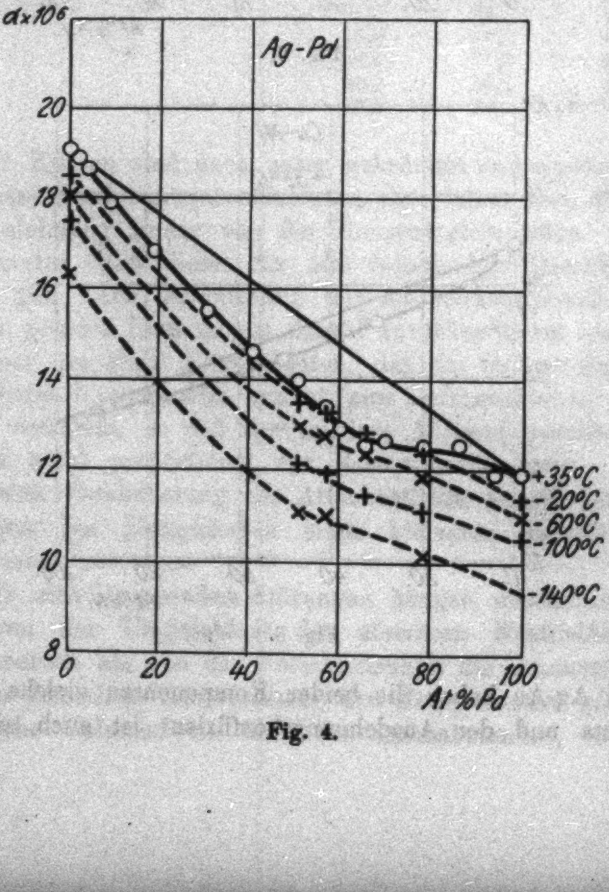


Fig. 4.

Tabelle 3. Cu-Pd.

Atom-% Pd	Volum-% Pd	α · 10⁶				
		+ 35°C	− 20°C	− 60° C	− 100°C	− 140°C
0	0	16,9	16,0	15,15	13,95	12,3
2,1	2,7	16,45	—	—	—	—
5,4	6,7	15,85	15,3	14,65	13,60	12,25
6,9	8,6	15,7	—	—	—	—
10,8	13,5	15,4	14,75	14,1	13,15	11,95
14,8	18,0	14,85	—	—	—	—
19,4	23,3	14,95	14,2	13,6	12,70	11,4
36,4	41,9	13,6	—	—	—	—
38,9	44,5	13,45	13,1	12,4	11.50	10,4
39,7	45,4	13,7	13,05	12,35	11,6	10,65
45,5	51,3	13,2	12,75	12,05	11,0	9,6
49,8	55,3	12,85	—	—	—	—
51,9	57,5	12,4	12,15	11,55	10,6	9,35
54,4	60,0	12,7	—	—	—	—
59,3	65,2	12,45	12,15	11,55	10,7	9,6
70,2	74,9	12.05	11,9	11,35	10,45	—
78,4	82,2	12,05	—	11,45	10,65	9,5
88,7	90,9	11,55	11,45	10,85	9,95	8,85
100	100	11,9	11,35	11,0	10,15	—

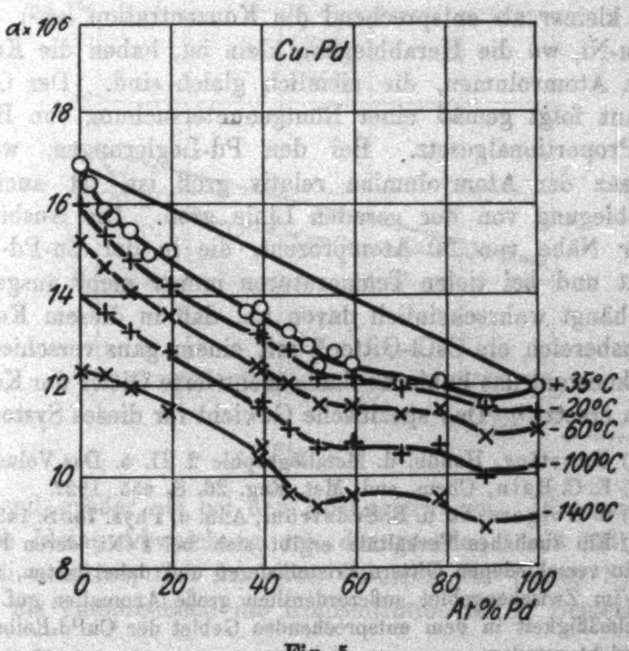


Fig. 5.

Tabelle 4.

Au–Pd		+ 35° C	Cu–Au		+ 35° C
At.-% Pd	Vol.-% Pd	$\alpha \cdot 10^6$	At.-% Au	Vol.-% Au	$\alpha \cdot 10^6$
0	0	14,4	0	0	16,9
2,0	1,8	14,2	4,4	2,1	16,8
9,9	8,8	13,7	10,9	5,4	15,8
18,6	16,7	13,0	20,9	10,9	15,6
30,4	27,6	12,4	30,0	16,6	15,15
40,1	37,0	12,2	39,8	23,5	15,2
48,7	45,4	12,1	45,0	27,4	15,0
49,8	46,5	11,9	53,7	34,9	14,9
52,0	48,7	11,9	69,2	50,9	14,8
55,1	51,8	11,8	83,8	70,4	14,55
59,5	56,4	11,9	100	100	14,4
61,1	57,8	11,9			
74,7	61,8	11,9			
75,2	73,0	11,6			
85,8	84,0	12,1			
94,5	94,0	11,8			
100	100	11,9			

linear mit der Konzentration. Die kleine vorhandene Abweichung stimmt damit überein, daß das spez. Volumen ein wenig kleiner als entsprechend die Konzentration ist.[1]) Auch bei Cu-Ni, wo die Herabbiegung klein ist, haben die Komponenten Atomvolumen, die ziemlich gleich sind. Der Gitterkonstant folgt gemäß einer Röntgenuntersuchung von Bain[2]) das Proportionalgesetz. Bei den Pd-Legierungen, wo die Differenz der Atomvolumina relativ groß ist, ist auch die Herabbiegung von der geraden Linie groß. Die Ausbiegung in der Nähe von 50 Atomprozent, die in der Cu-Pd-Reihe auftritt und bei tiefen Temperaturen immer mehr ausgeprägt wird, hängt wahrscheinlich davon ab, daß in diesem Konzentrationsbereich ein CsCl-Gitter[3]) mit einem ganz verschiedenen Gitterkonstant das kubische flächenzentrierte Gitter der Komponenten ersetzt.[4]) Das spezifische Gewicht für dieses System aus dem Gitterkonstant berechnet, folgt das Proportionalgesetz und sogar besonders gut im Gebiete des CsCl-Gitters. Bei Au-Cu ist die Differenz der Atomvolumina zwischen den Komponenten bedeutend größer als bei den Pd-Legierungen. Die trotzdem ziemlich kleine Abweichuug von der geraden Linie läßt sich dadurch erklären, daß das spez. Volumen für dieses System größer als entsprechend die Konzentration ist.[1] Bemerkens-

---

[1]) Guertler, Handb. d. Metallographie 2. II. 5. Das Volumen.

[2]) E. C. Bain, Chem. and. Met. Eng. 26. S. 655. 1922.

[3]) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75. S. 143. 1924.

[4]) Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich bei FeNi, deren Komponente in verschiedenen Gittern kristallisieren und dabei treten, als bekannt, im Zwischengebiet außerordentlich große Anomalien auf. Eine Unregelmäßigkeit in dem entsprechenden Gebiet der CuPd-Reihe kann daher nicht wundern.

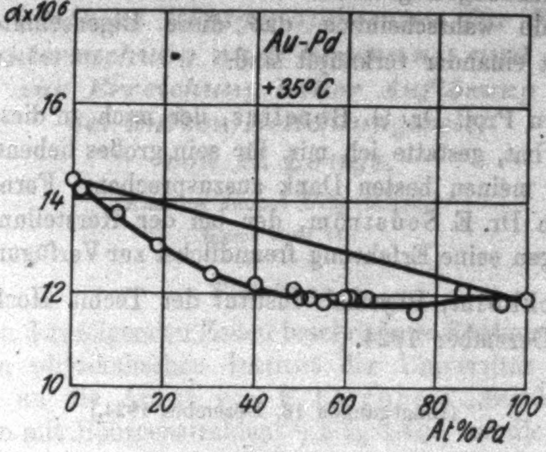


Fig. 6.

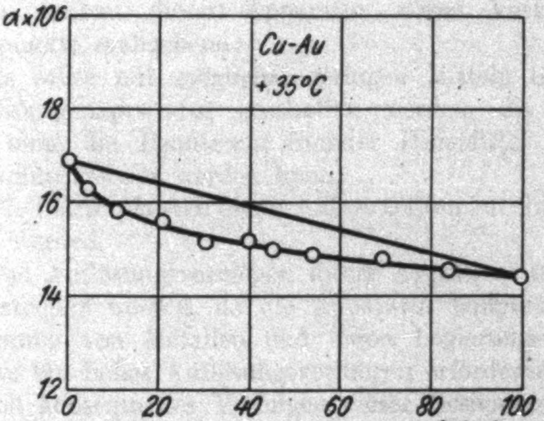


Fig. 7.

---

[1] F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

wert ist bei den Legierungsreihen Cu-Pd und Cu-Au, daß zu den kräftig ausgebildeten Spitzen, die in den Diagrammen der elektrischen Eigenschaften hervortreten, ein Gegenstück in den Ausdehnungsdiagrammen nicht wieder zu finden ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß diese Eigenschaften nicht näher mit einander verknüpft sind.

Herrn Prof. Dr. G. **Borelius**, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, gestatte ich mir, für sein großes liebenswürdiges Interesse meinen besten Dank auszusprechen. Ferner danke ich Herrn Dr. E. **Sedström**, der bei der Herstellung einiger Legierungen seine Erfahrung freundlichst zur Verfügung stellte.

Stockholm, Physikal. Institut der Techn. Hochschule.
Dezember 1924.

(Eingegangen 16. Dezember 1924.)

2. *Eine einfache Röntgenapparatur für Kristallpulveruntersuchung nach Seemann und Bohlin zur Erreichung hoher Auflösung bei kurzer Belichtungszeit;*
von H. Lange.

(Aus der Jenaer Dissertation.)

(Hierzu Tafel VI.)

Einleitung.

Die in den folgenden Zeilen beschriebene Röntgenapparatur wurde im physikalischen Institut der Universität Jena im Anschluß an die Arbeit von F. Kirchner: „Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen“[1]) hergestellt, um die Betriebssicherheit und die Leistungsfähigkeit der Seemann und Bohlinschen Kristallpulvermethode[2]) möglichst zu steigern. Für den Aufbau dieser Apparatur waren kurz folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Es sollte mit möglichst geringen Mitteln eine zuverlässige Röntgenapparatur geschaffen werden, die in jedem Institut ohne die Benutzung fremder Hilfsmittel hergestellt und zusammengebaut werden kann.

2. Die Betriebskosten dieser Anlage sollten auf ein Minimum gebracht werden.

3. Das Auflösungsvermögen dieser Apparatur sollte möglichst gesteigert werden, da die Apparatur hauptsächlich zur Untersuchung von Metallen und deren Legierungen gedacht war, wozu ein hohes Auflösungsvermögen erforderlich ist.

Durch konsequentes Verfolgen dieser Gesichtspunkte war es in der Tat möglich, die Bohlinsche Kristallpulvermethode wesentlich zu verbessern; trotz sehr geringer elektrischer Energien konnte eine hohe Auflösung bei kürzesten Belichtungszeiten erreicht werden.[3])

---

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **69**. S. 59. 1922.

[2]) Vgl. Helge Bohlin, Ann. d. Phys. **61**. S. 421. 1920 u. Seemann, Ann. d. Phys. **59**. S. 455. 1919.

[3]) Bemerkung v. M. Wien-Jena, „Die Apparatur, insbesondere die Röhre und Kamera ist auf meine Veranlassung ziemlich ausführlich be-

Beschreibung der Apparatur.

a) Die Stromquelle.

Von der in der Einleitung erwähnten Apparatur von F. **Kirchner** wurde zunächst die elektrische Einrichtung beibehalten.

Kirchner benutzte zur Erzeugung des Betriebsstromes eine 500-Perioden-Wechselstrommaschine, deren Strom von einem kleinen Kerntransformator mit der sekundären Leistung von 3 mal 6000 Volt 0,11 Amp. — auf die eff. Spannung von 15—20 KV. hochtransformiert wurde. Die Herstellungsfirma dieses Transformators konnte hier nicht ermittelt werden.

Um beim Betrieb einen Gleichrichter zu sparen, war als Röntgenröhre eine Coolidgeröhre gewählt worden, die ja selbst als Gleichrichter wirkt. Zum Heizen des Glühfadens diente eine Akkumulatorenbatterie.

Zur Wahl dieser Apparatur ist zu sagen, daß kleine 500-Periodenmaschinen früher oft zum Betrieb kleiner Sendestationen benutzt wurden und deshalb wohl in allen Instituten anzutreffen sind; ebenso auch dazu passende Transformatoren. Im Notfall kann man sich ja durch Hintereinanderschalten zweier gleichartiger Transformatoren unter Erdung der gemeinschaftlichen Mitte, oder durch Benutzung eines mittleren Induktoriums als Transformator helfen. Die Verwendung von 500 Perioden bringt außerdem den Vorteil mit sich, daß die Transformatoren wesentlich kleiner und dadurch auch billiger ausfallen.

Als *Stromquelle* wurde eine 1,2 KW. 500-Periodenmaschine der A.E.G. gewählt. Sie wurde von einem 2 PS Motor angetrieben, dessen Strom vom Werk bezogen wurde. Die Wechselstrommaschine wurde bei normalem Betrieb mit ungefähr 500 bis 800 Watt belastet.

Um die Akkumulatorenbatterie zu ersetzen, wurde ein kleiner Transformator als Heiztransformator umgewickelt, der nach dem Umbau sekundär bis zu 6 Volt 12 Amp. abzunehmen gestattete. Seine Speisung erfolgte ebenfalls von der 500-Periodenmaschine.

---

schrieben, um ihren Nachbau zu ermöglichen. Da die Methode es gestattet, ohne besondere kostspielige Anschaffungen mit in jedem Institut vorhandenen Hilfsmitteln gute röntgenspektroskopische Aufnahmen zu machen, so dürfte die genaue Beschreibung für viele Institute wertvoll sein.

Hieraus ergab sich die in der Figur 1 skizzierte Schaltung. Die Regulierung der Röhrenspannung erfolgte bei dieser Anordnung durch das Regulieren der Erregung der Wechselstrommaschine.

Mit dieser elektrischen Apparatur wurde die später zu beschreibende Röhre bei den meisten Aufnahmen betrieben, wobei die normale Röhrenbelastung 12 KV., 40 Milliamp. betrug. Zu einer guten Aufnahme waren hierbei Belichtungszeiten von etwa 1000 Milliampereminuten notwendig. Da zu erwarten war, daß bei Verwendung höherer Spannungen bis etwa 40 KV. die Belichtungszeit auf ungefähr den zehnten Teil der obigen verkürzt werden kann, wurde später an Stelle des Transformators ein mittleres **Klingelfueßsches** Induktorium verwandt, das ebenfalls von der 500-Periodenmaschine betrieben wurde. Bei dieser Schaltung wurde auch der Heiztransformator wieder durch eine Akkumulatorenbatterie ersetzt, da für die hohe Spannung seine Isolation ungenügend war. Bei dieser Anordnung wurde das Induktorium sekundär mit 40—50 KV. eff. und 1—3 Milliampere belastet. Es zeigte sich in der Tat, daß mit ihr eine gute Aufnahme bei einer Belichtungszeit von etwa 100 Milliampereminuten zu erzielen war. Da die Schaltung hierbei prinzipiell dieselbe war, wie bei der ersten Anordnung, ist sie nicht abgebildet.

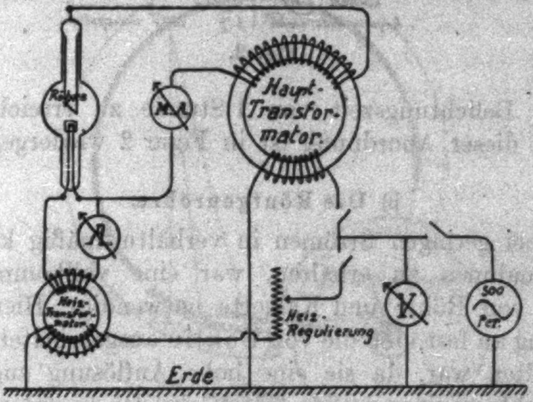


Fig. 1.

Bei einigen Aufnahmen wurde das Induktorium auch mit Gleichstrom und rotierendem Hg-Unterbrecher betrieben. Hierbei wurden Maximalspannungen zwischen 70 und 120 KV.

benutzt, wobei die primäre Belastung des Induktoriums etwa 400 Watt betrug. Auch hier gelang es, eine gute Aufnahme

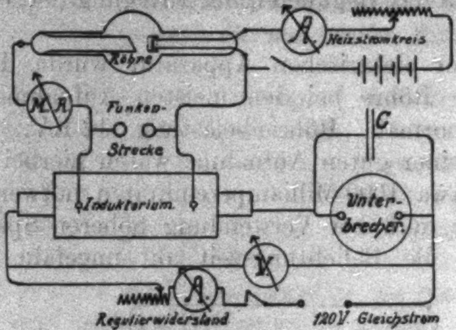


Fig. 2.

mit einer Belichtungszeit von 1 Stunde zu erreichen. Die Schaltung dieser Anordnung ist in Figur 2 wiedergegeben.

b) Die Röntgenröhre.

Um bei geringen Strömen in verhältnismäßig kurzer Zeit gute Aufnahmen zu erhalten, war eine vollkommene Umänderung von Röhre und Kassette notwendig. Hierbei stand von Anfang an fest, daß die von **Bohlin** ausgearbeitete Methode beizubehalten war, da sie eine hohe Auflösung zugleich mit der Bestrahlung einer großen Oberfläche des zu untersuchenden Materials vereinigt. Sie ergibt deshalb auch bei verhältnismäßig geringer Strahlungsintensität noch kurze Belichtungszeiten. Bei geeigneter Konstruktion von Röhre und Kassette erlaubt diese Methode in der Tat eine außerordentlich günstige Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Strahlung. Wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist, wird bei ihr ein divergierendes Strahlenbüschel verwandt. Es ist deshalb günstig, einen großen Brennfleck zu wählen und den Spalt der Kassette möglichst nahe an diesen Brennfleck heranzubringen. Dieses war beim Bau der Röhre zu berücksichtigen.

In den meisten Instituten, die mit Röntgenstrahlen arbeiten, werden heute Ionenröhren bevorzugt, besonders die von **Hadding** und **Siegbahn** angegebenen Konstruktionen, deren Betriebssicherheit ja wirklich eine sehr gute ist. Zu ihrem Betrieb sind jedoch Gleichrichter notwendig, die eine wesentliche Verteuerung der Apparatur bedeuten. Stehen solche nicht zur Verfügung, so ist man gezwungen, auf die Coolidgeröhre zurückzukommen, die ja auch noch andere Vorteile, wie z. B. die bequeme und sichere Reproduzierbarkeit besonderer Aufnahmebedingungen besitzt. Es wurde dementsprechend versucht, eine Coolidgeröhre mit möglichst großer Betriebssicherheit zu bauen.

Gemäß den Ansprüchen, die an sie gestellt wurden, kam allein eine Metallröhre in Frage, die während des Betriebs dauernd mit einem Pumpenaggregat, bestehend aus einer Wasserstrahlpumpe, einer Gaedeschen Quecksilberrotationspumpe und einer Diffusionspumpe aus Glas nach Gaede in Verbindung stand.

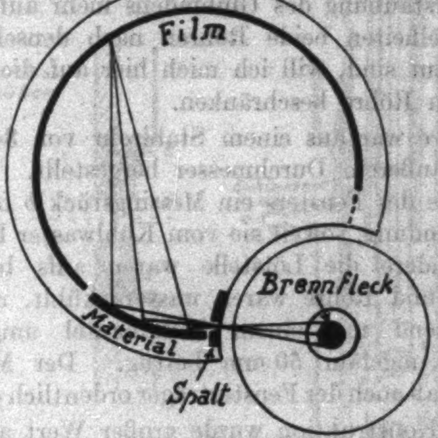


Fig. 3.

Als Ausgangspunkt der Röhrenkonstruktion kann man die von Hrn. Dr. Wever[1]) angegebene Glühkathodenröhre ansehen. Diese wurde einmal, um eine billige Herstellung zu ermöglichen, das andere Mal gemäß den besonderen Anforderungen, die an sie gestellt wurden, wesentlich verändert. Hrn. Dr. Wever bin ich zu Dank verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir seine Röhre in Betrieb vorführte und auch Konstruktionszeichnungen seiner Röhre überließ.

Während der Arbeit wurden zwei Röhren hergestellt, die erste Röhre wurde bei 15 KV. Röhrenspannung mit bis zu

---

1) F. Wever, Zeitschr. f. Phys. 14. S. 410. 1923.

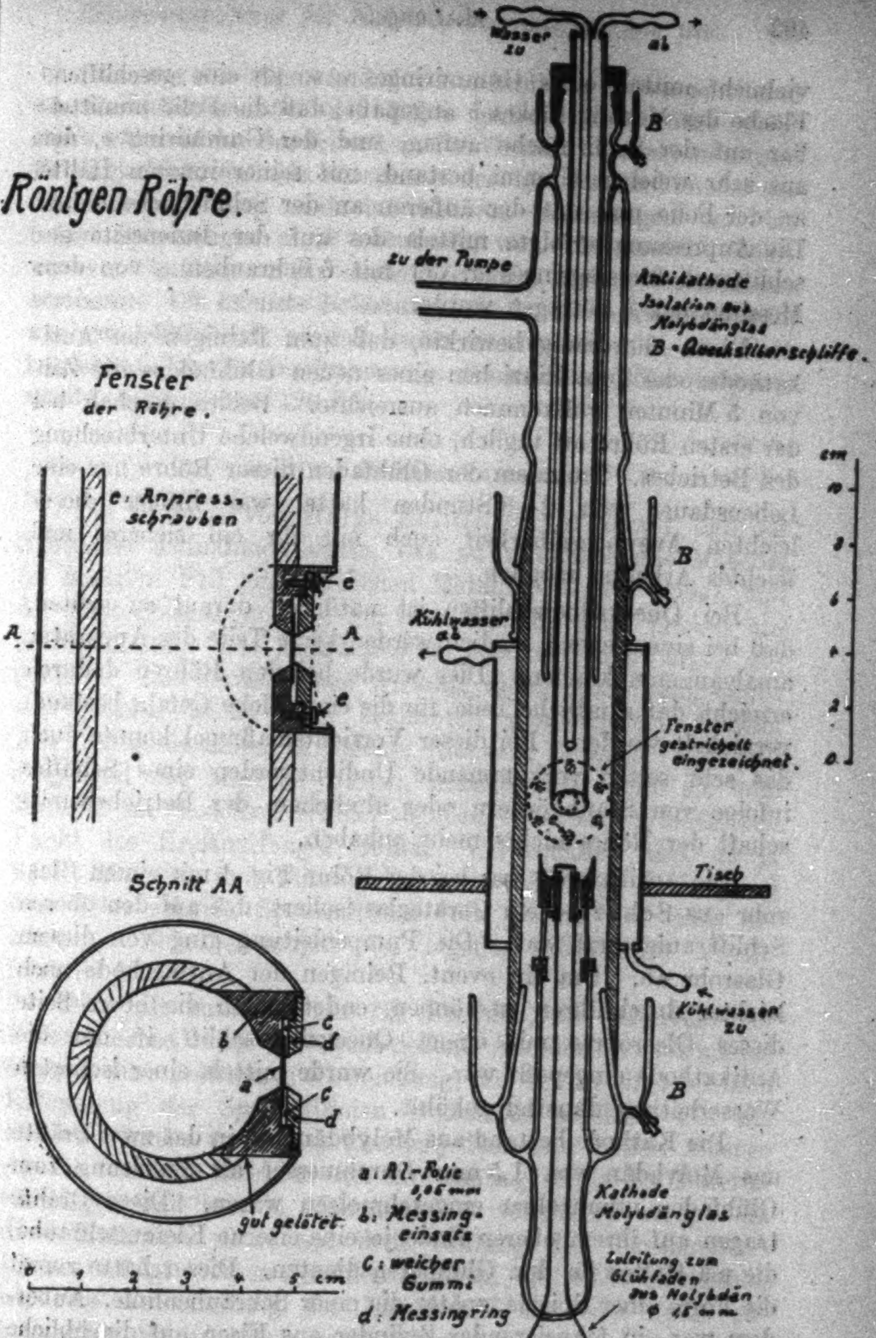
60 Milliampere belastet; es zeigte sich jedoch im Betrieb, daß der Glühfaden sehr rasch zerstäubte, offenbar, weil die ganze Betriebsspannung zwischen ihm und der Röhrenwandung lag. Infolge der raschen und sicheren Auswechselbarkeit des Fadens, die sich aus der späteren Beschreibung ergibt, war dies nicht weiter lästig; es wurden nahezu sämtliche Untersuchungen mit dieser Röhre durchgeführt. Später zeigte sich jedoch, daß ihre Isolation für hohe Betriebsspannungen nicht genügte. Aus diesem Grund wurde die Röhre Fig. 4 gebaut, die beide Nachteile nicht mehr besaß. Offenbar infolge der Isolation der Röhrenwandung gegen die Antikathode trat bei ihr keine merkliche Zerstäubung des Glühfadens mehr auf. Da in allen übrigen Einzelheiten beide Röhren nach denselben Gesichtspunkten gebaut sind, will ich mich hier auf die Beschreibung dieser zweiten Röhre beschränken.

Die Röhre war aus einem Stahlrohr von 34 mm innerem und 42 mm äußerem Durchmesser hergestellt. In dieses war zur Aufnahme des Fensters ein Messingstück *b* hart eingelötet. Die Außenwandung, soweit sie vom Kühlwasser berührt wurde, und insbesondere die Lötstelle waren aufs beste verzinnt. Antikathode und Röhre waren wassergekühlt, und die Röhre dementsprechend mit einem Kühlmantel umgeben, dessen Durchmesser ungefähr 50 mm betrug. Der Mantel war so angebracht, daß auch der Fensterträger ordentlich gekühlt wurde.

Bei der Konstruktion wurde großer Wert auf eine rasche und sichere Auswechselbarkeit aller Teile gelegt. Die Röhre, die an beiden Seiten mit einem Schliff endete, wurde deshalb stehend angeordnet, und sowohl die Kathode unten, wie auch die Antikathode oben mit je einem Quecksilberschliff abgedichtet. Es wurde so jegliches Hantieren mit Siegellack, Schellack oder Picein vermieden, eine vorzügliche Dichtung erreicht, und außerdem ein sehr schnelles und sicheres Auswechseln aller Teile gewährleistet. Für die Bedienung des unteren Schliffes war in die Tischplatte, die zugleich zur Befestigung der Röhre diente, eine kleine Öffnung gebohrt, durch die mittels eines kleinen Trichters das Quecksilber leicht in die untere Dichtung eingefüllt werden konnte.

Um auch für das Fenster eine gute und sichere Auswechselbarkeit zu erhalten, war dasselbe nicht wie gewöhnlich eingekittet. Die 0,05 mm starke Aluminiumfolie *a* wurde

Röntgen Röhre.



Wasser zu
ab
B
zu der Pumpe
Antikathode
Isolation aus Molybdänglas
B = Quecksilberschliffe.
Fenster der Röhre.
c: Anpress-schrauben
e
A
A
e
cm
10
8
6
4
2
0
B
Kühlwasser ab
Fenster gestrichelt eingezeichnet.
Tisch
Kühlwasser zu
B
Schnitt AA
b
c
d
a
c
d
gut gelötet
0 1 2 3 4 5 cm
a: Al-Folie 0,05 mm
b: Messing-einsatz
c: weicher Gummi
d: Messingring
Kathode Molybdänglas
Zuleitung zum Glühfaden aus Molybdän Ø 1,5 mm

Fig. 4.

vielmehr mittels eines Gummiringes *c* so an eine geschliffene Fläche des Messingstückes *b* angepaßt, daß die Folie unmittelbar auf der Schliffläche auflag, und der Gummiring *c*, der aus sehr weichen Gummi bestand, mit seiner inneren Hälfte an der Folie und mit der äußeren an der Schliffläche anlag. Die Anpressung erfolgte mittels des auf der Innenseite geschliffenen Messingringes *d*, der mit 6 Schrauben *e* von dem Messingstück *b* getragen wurde.

Diese Anordnung bewirkte, daß zum Reinigen der Antikathode oder zum Einziehen eines neuen Glühfadens die Zeit von 5 Minuten vollkommen ausreichte. Beides geschah bei der ersten Röhre oft täglich, ohne irgendwelche Unterbrechung des Betriebes. Trotzdem der Glühfaden dieser Röhre nur eine Lebensdauer von 2—3 Stunden hatte, war infolge dieser leichten Auswechselbarkeit auch mit ihr ein sicheres und leichtes Arbeiten möglich.

Bei Quecksilberschliffen ist natürlich darauf zu achten, daß bei einem event. Undichtwerden keine Teile der Apparatur amalgamieren können. Dies wurde bei den Röhren dadurch erreicht, daß sämtliche Teile, für die eine solche Gefahr bestand, vernickelt wurden. Bei dieser Vorsichtsmaßregel konnte auch das sehr selten vorkommende Undichtwerden eines Schliffes infolge von Staubkörnern oder ähnlichem der Betriebsbereitschaft der Röhre nichts mehr anhaben.

Die Antikathode war bei der Röhre Fig. 4 mit einem Glasrohr aus Schottschem Geräteglas isoliert, das auf den oberen Schliff aufgesetzt war. Die Pumpenleitung ging von diesem Glasrohr ab. Um ein event. Reinigen der Antikathode noch leichter durchführen zu können, endete auch die obere Seite dieses Glasrohres mit einem Quecksilberschliff, in den die Antikathode eingepaßt war. Sie wurde mittels einer isolierten Wasserleitung dauernd gekühlt.

Die Kathode bestand aus Molybdänglas, in das zwei Drähte aus Molybdän von 1,5 mm Durchmesser als Zuleitung zum Glühfaden unmittelbar eingeschmolzen waren. Diese Drähte trugen auf ihrem oberen Ende je eine eiserne Klemmschraube, die als Halter für den Glühfaden dienten. Dieser hatte zuerst die Form einer Spirale, später die einer Schraubenlinie. Außerdem war ein fokusierender Zylinder aus Eisen auf die übliche Weise an der Kathode befestigt.

Wie aus der Figur und der Beschreibung hervorgeht, sind die Herstellungskosten der Röhre gering. Die Röhre selbst ergab während des Betriebes keinerlei Grund zu Beanstandungen. Es zeigte sich, daß ein Ausfrieren des Quecksilberdampfes aus der Pumpenleitung auch bei höheren Belastungen und bei hohen Spannungen nicht notwendig war. Die zweite Röhre war von Anfang an für verhältnismäßig geringe Belastungen bestimmt. Die höchste Belastung, mit der sie betrieben wurde, war etwa 400 Watt; normal wurde sie nur mit 100—150 Watt betrieben. Die Maximalspannung, die an diese Röhre angelegt wurde, betrug etwa 120 KV.

c) Die Aufnahmekassette.

Die Methode von Helge Bohlin beruht darauf, daß der Spalt der Aufnahmekassette, das zu untersuchende Material (in unserem Fall ein Stückchen Metallblech oder Folie), und der photographische Film auf dem Umfang eines Kreises angeordnet sind. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 3 abgebildet. Die fokussierende Wirkung dieser Anordnung ergibt sich hieraus leicht nach bekannten geometrischen Sätzen. Alle Röntgenstrahlen, in welcher Richtung sie auch vom Spalt ausgehend das Material treffen, müssen sich, wenn sie vom Material um denselben Winkel abgebeugt werden, an demselben Punkt des Kreisumfanges treffen. Wir erhalten also, da ja Spalt, Material und Film einen kurzen Zylinder bilden, auf dem Film scharfe Spektrallinien, die jeweils von einer bestimmten Netzebenenschar der regellos orientierten Metallkristalle herrühren.

Dies gilt zunächst nur für Strahlen, die senkrecht zur Kasettenachse durch den Spalt gehen. Alle übrigen bekommen dagegen eine bestimmte Abweichung, die sich in einer leichten Krümmung der Spektrallinien bemerkbar macht. Für die Mitte der Linien ergibt sich hieraus jedoch kein Fehler. Ebenso ergeben auch die Strahlen eine Abweichung, die in das Material eindringen und erst in seinem Innern reflektiert werden, da diese Reflexion nicht auf dem Umfang des fokusierenden Kreises erfolgt. Diese Strahlen ergeben, wie leicht einzusehen ist, eine Verwaschung der Linien auf der dem Spalt zugewandten Seite. Die andere Seite der Linien dagegen, die als ein Bild der äußeren direkt am Kreis anliegenden Spaltblende angesehen werden kann, wird hierdurch nicht gestört, und bleibt deshalb scharf. Die Linien bekommen also alle eine scharfe Kante, von der aus ihre Vermessung sehr leicht erfolgen kann.[1])

Für diese Methode ist es also wesentlich, durch einen engen Spalt ein divergierendes Strahlenbündel so auf das zu untersuchende Material auffallen zu lassen, daß eine möglichst große Fläche des Materials von den Strahlen getroffen wird. Material und Spalt sind also in möglichste Nähe des Brennflecks zu bringen, wobei der Brennfleck selbst groß zu wählen ist. Der Durchmesser der Röntgenröhre erlaubte es, den Kassettenspalt in einer Entfernung von $2^1/_2$—3 cm vom Brennfleck anzubringen. Mit Rücksicht auf das vorhandene Filmmaterial durfte der Durchmesser des fokusierenden Kreises nicht über 85 mm gewählt werden. Hiermit waren sämtliche Daten für die Konstruktion der Kassette gegeben. Die aus ihnen folgende günstigste Anordnung ist schematisch ungefähr richtig in der Figur wiedergegeben. Der besseren Übersicht halber ist in ihr nur der Brennfleck etwas vergrößert und dementsprechend auch der Materialstreifen verlängert worden. Die belichtete Fläche des Materials war in Wirklichkeit etwa 8 mm breit und 20 mm lang, sie betrug also 160 qmm. Bei der Kirchnerschen Apparatur betrug sie bei gleicher Spaltbreite höchstens 50 qmm.

Der wichtigste Gesichtspunkt bei der Konstruktion war der einer möglichst exakten Justierung aller Teile, insbesondere auch des Filmes. Aus diesem Grunde wurde der Film nicht wie üblich von innen an die zylinderförmige Wand der Kassette angelegt, diese Wand wurde vielmehr ringförmig aufgeschnitten, und der Film, das Material und die äußere Spaltblende von außen an die so entstehende ringförmige Öffnung angepreßt. Dies ergab einige konstruktive Schwierigkeiten, die am besten dadurch erklärt werden, daß kurz auf die Herstellung der Kassette an Hand der Fig. 5 eingegangen wird.

Zunächst wurden die aus der Fig. 5 II ersichtlichen Teile, nämlich ein Zylinder *c*, der eine ringförmige Nut von 12 mm Breite und 2 mm Tiefe erhielt, ein weiterer Zylinder *d* sowie Deckel und Boden der Kassette *a* und *b* hergestellt. Die Teile wurden darauf, wie aus der Figur zu sehen, verschraubt, und

---

1) Über die ins einzelne gehende Begründung dieser Tatsachen siehe Helge Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421ff. 1920.

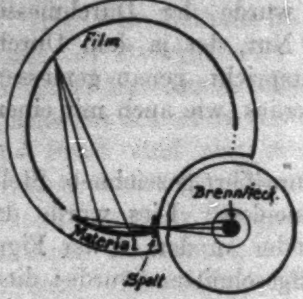
dann aus der ganzen Kassette ein zylindrisches Stück als Aussparung für die Röhre ausgefräst. An Stelle dieses Stückes trat der Deckel *e*, der ebenfalls mit der Kassette verschraubt wurde.

Vor dem Zusammenschrauben wurde der Durchmesser des Zylinders *c* in der ringförmigen Nut, der ja dem Durchmesser des fokusierenden Kreises entspricht, genau gemessen. Er betrug sowohl mit einem guten Nonius, wie auch mit einem Kathetometer gemessen, 83,65 mm.

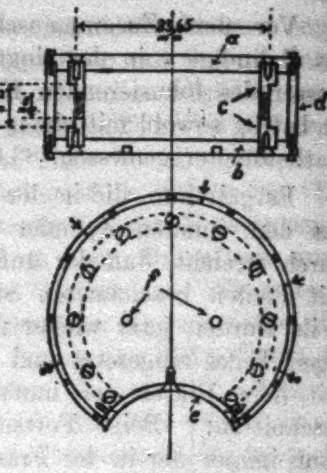
Es galt nun, die in der Figur schraffiert gezeichnete Stelle aus dem inneren Zylinder auszuschneiden. Dies wurde dadurch erreicht, daß der äußere Zylinder an den in der Figur mit Pfeilen bezeichneten Stellen aufgeschnitten wurde; diese Teile wurden jetzt wieder mit alleiniger Ausnahme eines einzigen Teiles eingesetzt und durch die so entstandene Öffnung mit dem Fräser der innere Zylinder an dieser Stelle aufgeschnitten. Beim Fortschreiten des Arbeitsganges wurde dann immer der in der Fräsrichtung liegende Teil des äußeren Zylinders herausgenommen, und der Teil, dessen Platz vom Fräser freigegeben wurde, wieder eingesetzt. Auf diese Weise wurde erreicht, daß das Aufschneiden des inneren Zylinders ohne die geringste Gefährdung für die Kassette durchgeführt werden konnte.

Um auf dem Film einen Fixpunkt zu erhalten, dessen Lage allein durch die Konstruktion der Kassette bedingt ist, und dessen Abstand vom Spalt sich nicht ändert, wurde nicht der ganze, als Filmträger dienende innere Zylinder aufgeschnitten. Die 8 mm breite durchgefräste Nut ging nur bis kurz an das dem Spalt gegenüberliegende Ende des Filmträgers *c*; hier war sie durch ein stehenbleibendes Stück (Fig. 5 III bei *h*) begrenzt. Die Stelle *h* war zu einer scharfen Schneide zugefeilt, die sich unmittelbar am fokusierenden Kreis befand, und über die das Ende des Filmes eben hinausreichte. Soweit wie der Film nun hinter dieser Schneide lag, wurde er durch die Streustrahlung, die eine gleichmäßige Schwärzung des Filmes hervorruft, nicht mehr getroffen und blieb deshalb vollkommen unbelichtet. Es bildet sich hier also auf dem Film eine scharfe Kante als Übergang von Dunkel zu Hell aus, die später zur Vermessung des Filmes verwandt wurde.

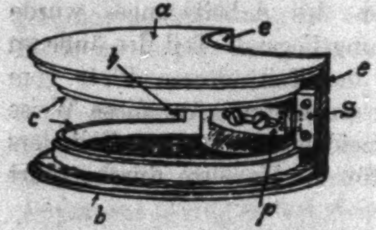
Nachdem so die Hauptteile der Kassette hergestellt waren, wurde der Spalt eingebaut. Er kam an die Stelle, an der der Filmträger *c* mit seinem aufgeschnittenen Ende an dem Deckel *e*


Film
Brennfleck
Material
Spalt

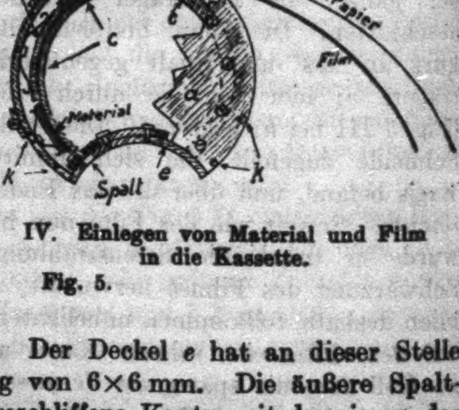
I. System. Anordnung von Röhre und Kassette.



II. Herstellung der Kassette.



III. Kassette vollständig geöffnet.


d
g
i
c
schw. Papier
Film
b
a
Material
k
Spalt
e
k

IV. Einlegen von Material und Film in die Kassette.

Fig. 5.

befestigt ist (Fig. 5 III). Der Deckel *e* hat an dieser Stelle eine quadratische Öffnung von 6×6 mm. Die äußere Spaltblende hatte eine genau geschliffene Kante, mit der sie an der

Nut des Filmträgers anlag. In dieser Stellung wurde sie mit dem Deckel *e* verschraubt. Die innere Spaltblende war ebenfalls an diesen Deckel anmontiert und verstellbar. Beide Spaltblenden waren zuerst aus Blei angefertigt, später wurden vergoldete Metallteile verwendet. Zur Fig. 5 III ist zu bemerken, daß sie der besseren Übersicht halber nicht maßstäblich ausgeführt ist. Die quadratische Öffnung des Deckels ist punktiert eingezeichnet.

Zur Fertigstellung der Kassette wurden jetzt nur noch die einzelnen Teile des Zylinders *d* mit Scharnieren aneinander befestigt (Fig. 5 IV), und mit Federn versehen, mit denen der Film und das Material unter Zwischenschaltung einiger Plättchen *i*, deren Innendurchmesser genau dem Durchmesser des fokusierenden Kreises entsprach, an die Nut des Filmträgers *c* angepreßt wurden.

Zum Einlegen des Filmes wurde der mit Scharnieren zusammenhängende Deckel *d* abgenommen, Material und Film eingelegt und hierauf *d* wieder an den Stellen *k* mit der Kassette verschraubt.

Um ein leichtes Justieren der Kasette zu ermöglichen, stand diese auf einem verstellbaren, dreifüßigen Tisch, in dessen Platte sich zwei Stifte befanden. In den Kassettenboden waren diesen entsprechend zwei Löcher eingebohrt (Fig. 5 II *f*). Es war so möglich, die Kassette vom Tisch zu entfernen, ohne an ihrer Einstellung zur Röhre irgend etwas zu ändern. Die Justierung selbst erfolgte derart, daß zunächst an Stelle des Materials in die vollständig geöffnete Kassette ein Stückchen Leuchtfolie eingeklemmt wurde. Der Tisch wurde nun so eingestellt, daß der Spalt der Kassette sich in der Höhe des Fensters der Röhre befand, und daß die Platte des Tisches parallel zur mittleren Richtung der Röntgenstrahlen war. Nun wurde die Kassette so eingestellt, daß die Stelle, an die das Material zu liegen kam, möglichst stark und gleichmäßig von Röntgenstrahlen getroffen wurde; dies konnte am Aufleuchten der Folie beobachtet werden. Bei normalen Aufnahmen betrug die Öffnung des Spaltes ungefähr $^1/_{20}$ mm.

Dadurch, daß Kassette und Röhre von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus konstruiert wurden, wurde von Anfang an die Gewähr gegeben, daß die vorhandene Strahlungsintensität aufs beste ausgenützt wird. Dies zeigte sich schon bei den ersten

Aufnahmen durch eine wesentliche Verkürzung der Belichtungszeiten. Es scheint hierbei in der Tat für die Bohlinsche Methode ein gewisses Optimum erreicht zu sein, wenn es auch zweifellos ist, daß die Apparatur auch jetzt noch verbesserungsfähig ist; etwa durch Evakuieren der Kassette selbst, oder auch durch Anbringung eines zweiten Fensters an der Röhre und gleichzeitiges Bedienen von zwei Kassetten. Ein Bedienen von mehr als zwei Bohlinschen Kassetten mit einer Röhre scheint jedoch unmöglich zu sein.

d) Die Prüfung der Apparatur.

Nach Fertigstellung wurde die Apparatur durch die Herstellung einiger Aufnahmen von Aluminium geprüft. Zu diesen Aufnahmen wurde Kupferstrahlung, Eisenstrahlung und Nickelstrahlung benutzt. Die Nickelstrahlung wurde durch elektrolytisches Vernickeln der Antikathode erzielt. Außer diesen *K*-Strahlungen erschienen auf den Filmen noch Linien von der Wolfram *L*-Strahlung, wenn die Antikathode längere Zeit nicht gereinigt wurde.

Hier zeigte sich zunächst, wie zu erwarten stand, eine ganz wesentliche Verkürzung der Belichtungszeit. Sie war bei gleicher Röhrenspannung und Röhrenbelastung $^1/_4$—$^1/_5$ der Belichtungszeit, die bei der Kirchnerschen Apparatur benötigt wurde. Infolge des größeren Kassettenradius und der genauen Justierung des Filmes und des Materials war auch das Auflösungsvermögen gegenüber der ursprünglichen Apparatur erhöht. Es konnte ungefähr die doppelte bis dreifache Genauigkeit erreicht werden.

Die ersten Aufnahmen wurden mit einer Röhrenspannung von 14 KV. und einer Röhrenbelastung von 30 Milliampere durchgeführt. Hierbei war eine Belichtungszeit von 40 bis 60 Minuten notwendig. Es gelang später, diese Belichtungszeiten noch weiter herabzusetzen, einmal durch Verwendung wesentlich höherer Röhrenspannungen und weiterhin durch Verwendung der besonders für Röntgenstrahlen sensibilisierten Schleußnerschen Neo-Filme. Bei Verwendung von 40 bis 50 KV. Röhrenspannung konnte so die Belichtungszeit auf etwa 100 Milliampere-Minuten reduziert werden. Es ist also bei dieser Apparatur höchstens der zehnte Teil der Belichtungszeit notwendig, die zu einer guten Aufnahme nach Debye-

Scherrer benötigt wird; da außerdem bei guten Aufnahmen eine Meßgenauigkeit von etwa 0,05 Proz. der Gitterkonstanten erreicht werden konnte, ist diese Methode der gebräuchlichen **Debye-Scherrerschen** in vielen Beziehungen, besonders auch bei Metalluntersuchungen, wesentlich überlegen.

e) Die Auswertung der Aufnahmen.

Im Verlauf der Prüfung wurden zunächst 6 Aufnahmen von Aluminium ausgeführt; zu jeder Aufnahme wurde ein neues Stück Aluminiumfolie, die von Heräus in Hanau stammte, benutzt. Je drei dieser Folien lagen mit ihrer Walzrichtung senkrecht, und je drei parallel zur Kassettenachse. Die Aufnahmen wurden mit Eisen- und Kupfer-K-Strahlung, sowie mit Wolfram-L-Strahlung durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte zunächst nach der von Hrn. **Kirchner** angegebenen Methode.[1] Bei dieser wird der Abstand zweier Linien voneinander gemessen, die von den Netzebenenscharen D_1 und D_2 herrühren. Aus dem geometrisch bekannten Verhältnis der Netzebenenabstände dieser beiden Scharen zueinander d_1/d_2 kann dann der Glanzwinkel einer dieser Linien nach der Gleichung berechnet werden:

$$\operatorname{ctg}\frac{\vartheta}{2} = \operatorname{ctg}(C\,L_1) = \frac{d_1/d_2 - \cos(C \cdot a)}{\sin(C \cdot a)}\,.$$

In dieser Gleichung bedeutet a den auf dem Film gemessenen Abstand der beiden Linien voneinander, L_1 ist der Abstand der ersten Linie vom Spalt, gemessen auf der Peripherie des fokusierenden Kreises, und d_1/d_2 das Verhältnis der Netzebenenabstände. C ist gegeben durch den Radius des fokussierenden Kreises nach der Gleichung:

$$C = \frac{90^\circ}{2R\pi}\,,$$

wobei $2\,R = 83{,}65$ mm einzusetzen war (vgl. S. 465).

Bei dieser Methode ist Voraussetzung, daß durch eine Überschlagsrechnung vorher die Indizes bestimmt werden können, die zu den einzelnen Linien gehören.

Die weitere Berechnung der Gitterkonstanten erfolgt nach den bekannten Methoden mittels der Reflexionsbedingung:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\frac{\vartheta}{2}\,.$$

---

[1] F. **Kirchner**, a. a. O., S. 66.

Zum Ausmessen der Aufnahmen wurde zuerst ein Komparator benutzt. Es zeigte sich jedoch, daß der zur Verfügung stehende Komparator einmal wegen zu starker Vergrößerung, das andere Mal wegen zu kleinem Meßbereich nicht sehr geeignet war. Es wurde deshalb auf der Teilmaschine ein genauer 18 cm langer Glasmaßstab mit $^1/_2$ mm Teilung hergestellt. Dieser Maßstab wurde mit dem Komparator durchgeprüft. Die systematische Abweichung zeigte sich von derselben Größenordnung wie die Fehler der einzelnen Teilstriche; beide waren unter $^1/_{100}$ mm und kamen daher nicht in Betracht. Ausgemessen wurde in der Weise, daß der Film auf eine Glasplatte gelegt wurde, und der Maßstab auf die Schichtseite des Filmes; hierbei wurde von unten beleuchtet. Die Abschätzung erfolgte event. mittels eines Vergrößerungsglases auf $^1/_{20}$ mm.

Auf diese Weise wurden vier mit Kupfer-*K*-Strahlung hergestellte Aufnahmen von Aluminium durchgemessen. Für die Wellenlänge der Cu K_α-Strahlung wurde der Siegbahnsche Wert 1,5378 Å.-E. zugrunde gelegt. Die folgenden Tabellen ergeben die Meßresultate, die an diesen Filmen gewonnen wurden. Zwei der Filme sind in Tafel VI, 1 und 2 wiedergegeben. Zwischen beiden besteht nur ein Unterschied in der Walzrichtung. Liegt diese senkrecht zur Kassettenachse, so verschwindet die Linie 022, liegt sie dagegen parallel zu ihr, so verschwindet die Linie 222.

Die Belichtungszeit dieser Filme betrug bei 14 KV. Röhrenspannung und 40 Milliampere Belastung ungefähr 30 Minuten.

Tabelle 1.

Auswertung von vier Al-Aufnahmen mit Cu-*K*-Strahlung.

Walzrichtung der Al-Folie bei Film 1 und 3 senkrecht, bei Film 2 und 4 parallel zur Kassettenachse.

Verglichene Linien:	Abstand der Linien voneinander in mm:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
002—022	—	29,8	—	29,85
002—113	48,95	48,95	48,95	48,95
002—222	55,05	—	55,05	—
002—133	98,5	98,5	98,4	98,5
022—133	—	68,8	—	68,6
113—133	49,5	49,6	49,45	49,5
222—133	43,45	—	43,35	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Für die Gitterkonstante des Al ergibt dies die Werte:

Verglichene Linien:	Berechnete Gitterkonstante in Å.-E.:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
002–022	—	4,036	—	4,030
002–113	4,039	4,039	4,039	4,039
002–222	4,041	—	4,041	—
002–133	4,036	4,036	4,037	4,036
022–133	—	4,033	—	4,038
113–133	4,035	4,033	4,037	4,035
222–133	4,032	—	4,034	—
Mittelwerte:	4,037	4,035	4,038	4,036

Beachtet man, daß die Genauigkeit der Ausmessung mit dem Abstand der Linien voneinander steigt, so erhält man als Mittelwert für die Gitterkonstante des Aluminiums den Wert:

$$a_{\mathrm{Al}} = 4{,}036 \pm 0{,}002 \text{ Å.-E.}$$

Um diese Werte nachzuprüfen, ließ ich einige Linien durch andere Beobachter ausmessen. Die so erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Verglichene Linien:	Abstand der Linien voneinander in mm:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
022–133	—	68,8	—	68,7
113–133	49,55	49,55	49,5	49,5
002–133	98,5	98,6	98,6	98,45

Für die Gitterkonstante des Al ergibt dies die Werte:

Verglichene Linien:	Berechnete Gitterkonstante in Å.-E.:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
022–133	—	4,033	—	4,035
113–133	4,034	4,034	4,035	4,035
002–133	4,036	4,034	4,034	4,037
Mittelwerte:	4,035	4,034	$4{,}034_5$	4,036

Wie man sieht, liegen auch diese Werte innerhalb der obigen Meßgenauigkeit. Sie ergeben für a_{Al} den Wert:

$$a_{\mathrm{Al}} = 4{,}035 \text{ Å-E.}$$

An Hand dieser Werte wurde nun die Lage der infolge der Konstruktion der Kassette am Ende des Filmes entstehenden scharfen Meßmarke (vgl. S. 462) bestimmt. Dies geschah dadurch, daß für eine Anzahl Linien aus ihrem Glanzwinkel ihr Abstand vom Spalt bestimmt wurde. Zu diesem wurde dann der Abstand der Linien von der Meßmarke addiert. Für den auf der Peripherie des fokusierenden Kreises gemessenen Abstand der Meßmarke vom Spalt ergab sich so der Mittelwert:

$$L = 190{,}98\ \mathrm{mm}$$

mit einer Abweichung von $\pm\ ^1/_{20}$ mm.

Die Abweichung bleibt also vollkommen innerhalb der Meßgenauigkeit, und die Ausmessung des Filmes kann mit nahezu derselben Sicherheit von dieser Marke aus erfolgen.

Mittels dieser Marke wurden nun zwei weitere Aluminiumfilme vermessen, die mit Eisen-K- und Wolfram-L-Strahlung gewonnen waren. Die Filme sind in Tafel VI, 3 und 4 abgebildet. Die so erhaltenen Resultate sind aus den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen. In Tabelle 4 ist außerdem eine Berechnung des Filmes nach der Kirchnerschen Methode zum Vergleich beigefügt.

Diesen Tabellen liegen für die Wellenlängen der benutzten Strahlungen die Angaben des Laueheftes der Naturwissenschaften zugrunde.

Bei den mit Kupferstrahlung aufgenommenen Filmen zeigte sich in allen genügend geschwärzten Linien eine scharfe Trennung des K_α-Dubletts. Auf den beigefügten Reproduktionen der Filme ist dies nicht so deutlich zu erkennen, wie aus den Originalen. Es wurden deshalb zwei mit Cu-K-Strahlung und einer Spaltbreite von $^1/_{20}$ mm hergestellte Aluminiumfilme mit dem selbstregistrierenden Photometer ausgemessen. Die auf der Tafel wiedergegebenen Photometerkurven lassen die Auflösung gut erkennen (Tafel VI, 5 und 6). Zum Vergleich ist ihnen eine Kopie der entsprechenden Filme beigefügt.

Die Auflösung tritt am deutlichsten an der Linie 222 auf. Diese wurde mit dem Komparator genau ausgemessen, und ebenfalls mit dem selbstregistrierenden Photometer mit 20facher Vergrößerung photometriert. Die Kurve ist in Tafel VI, Fig. 7 wiedergegeben. In beiden Fällen ließ sich der Dublettabstand mit einer Genauigkeit von $^1/_{100}$ mm bestimmen. Der gemessene

Abstand betrug 0,365 ± 0,005 mm. Dies ergibt für die Wellenlängendifferenz des Dubletts den Wert:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = 0{,}00385 \pm 0{,}00005\ \text{Å.-E.}$$

Hr. Kirchner hatte hierfür den Wert gefunden: 0,00392 Å.-E. Der im Laueheft der Naturwissenschaften zu ersehende Siegbahnsche Wert ist: 0,00386 Å.-E.[1])

Tabelle 3.

Auswertung einer Al-Aufnahme mit Eisen-*K*- und Wolfram-*L*-Strahlung. (Walzrichtung der Al-Folie parallel zur Kasettenachse.)

Erzeugende Strahlung u. Netzebene der Linie	Geschätzte Intensität	Abstand in mm vom Spalt	Berechnete Gitterkonstante
Wo $L\beta_2$ 022	*s*	75,3	4,037
Wo $L\beta_1$ 022	*m*	77,8	4,034
Wo $L\beta_2$ 113	*ss*	89,5	4,040
Wo $L\alpha_1$ 022	*st*	90,75	4,037
Wo $L\beta_1$ 113	*m*	92,5	4,040
Wo $L\alpha_1$ 113	*m*	108,75	4,037
Fe $K\beta_1$ 022	*s—m*	110,65	4,036
Fe $K\alpha_1$ 022	*sst*	124,4	4,037
Mittelwert dieser Aufnahme für a_{Al}:			4,037 Å.-E.

Tabelle 4.

Auswertung einer Al-Aufnahme mit Eisen-*K*- und Wolfram-*L*-Strahlung. (Walzrichtung der Al-Folie senkrecht zur Kasettenachse.)

Erzeugende Strahlung u. Netzebene der Linie	Geschätzte Intensität	Abstand in mm vom Spalt	Berechnete Gitterkonstante
Wo $L\alpha_1$ 002	*m*	62,5	4,037
Fe $K\alpha_1$ 111	*m*	71,5	4,037
Fe $K\alpha_1$ 002	*st*	83,45	4,039
Wo $L\beta_1$ 222	*m*	97,05	4,042
Wo $L\alpha_1$ 113	*m*	108,65	4,040
Wo $L\alpha_1$ 222	*sst*	114,45	4,038
Wo $L\alpha_1$ 004	*st*	136,95	4,036
Mittelwert dieser Aufnahme für a_{Al}:			4,038 Å.-E.

Diese Aufnahme nach der Kirchnerschen Methode ausgewertet:

Verglichene Linien	Abstand in mm	Gitterkonstante
Wo $L\alpha_1$ 002—222	52,00	4,036 Å.-E.
Wo $L\alpha_1$ 002—004	74,45	4,035 Å.-E.

---

1) Naturwissenschaften Heft 16. S. 371 u. 372. 1922.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine metallene Coolidgeröhre konstruiert, die sich von den gebräuchlichen dadurch unterscheidet, daß Kathode und Antikathode mit Quecksilberschliffen und das Fenster mit einer besonders konstruierten Gummiringdichtung abgedichtet sind. Die Röhre zeigte sich auch bei größeren Belastungen ohne Verwendung eines besonderen Gleichrichters und ohne Ausfrieren des Quecksilberdampfes von größter Betriebssicherheit.

2. Die von Seemann und Bohlin angegebene Methode für Kristallpulveraufnahmen wurde durch Konstruktion einer neuartigen Kassette, die ein sehr genaues Justieren von Spalt, Kristallpulver und Film gestattet, wesentlich verbessert. Es ließen sich mit dieser Kassette Aufnahmen herstellen, die einen Linienabstand von 100 mm mit $^1/_{20}$ mm Genauigkeit ausmeßbar machten. Dies ergibt für die zu ermittelnde Gitterkonstante eine Genauigkeit von $0{,}05\,^0/_0$.

3. Bei der Konstruktion von Röhre und Kassette wurde größter Wert auf die beste Ausnutzung der Strahlungsintensität gelegt. Hierdurch wurde die Belichtungszeit bei 45 KV. Röhrenspannung auf 90—100 Milliampere-Minuten reduziert. Dies ergibt die Möglichkeit, auch bei Verwendung eines Induktoriums mit rotierendem Quecksilberunterbrecher in kurzer Zeit gute Aufnahmen zu erzielen.

4. Es wurde beim Bau der gesamten Apparatur größter Wert auf einfache und billige Herstellung gelegt; infolgedessen dürfte jedes Institut in der Lage sein, sich eine derartige Apparatur selbst herzustellen.

5. Die Prüfung dieser Apparatur erfolgte an Hand von Aluminiumaufnahmen mit Eisen- und Kupfer-*K*-Strahlung, sowie mit Wolfram-*L*-Strahlung. Die Gitterkonstante des Aluminiums wurde hierbei zu 4,036 ± 0,002 Å.-E. bestimmt. Die Wellenlängendifferenz des Kupfer-K_α-Dubletts ergab sich zu 0,00385 ± 0,00005 Å.-E. Über die Brauchbarkeit der Seemann und Bohlinschen Anordnung ist zu sagen, daß dieselbe infolge ihrer sehr kurzen Belichtungszeiten (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ der Zeit, die bei gleicher Röhrenbelastung zu einer Debye-Scherrer-Aufnahme gebraucht wird) und ihres hohen Auflösungsvermögens in sehr vielen Fällen der Debye-Scherrer-Anordnung überlegen ist. Ihr Nachteil ist der, daß nur ein

Ausschnitt des Spektrums erhalten wird. Dies kann sich besonders bei Linien mit niedrigen Indizes bemerkbar machen und in manchen Fällen der Ermittelung der Struktur Schwierigkeiten in den Weg legen. Es dürfte freilich auch in diesen Fällen ratsam sein, neben der Debye-Scherrerschen Anordnung noch die Bohlinsche zu verwenden, da ja für die Bestimmung der Gitterkonstanten neben der Vollzähligkeit der Linien auch die Ausmeßgenauigkeit der Filme von größter Bedeutung ist. Das wichtigste Anwendungsgebiet der Bohlinschen Methode wird natürlich immer dort liegen, wo es auf eine möglichst exakte Bestimmung des Zahlwertes der Gitterkonstanten ankommt, wie z. B. bei der Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen.

Eine Anwendung der Apparatur in dieser Richtung wird in der nachstehenden Abhandlung gebracht.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,
31. Dezember 1924.

(Eingegangen 4. Januar 1925.)

3. *Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von Seemann-Bohlin;*

von H. Lange.

(Aus der Jenaer Dissertation.)

(Hierzu Tafel VII.)

Einleitung.

In dem Folgenden werden kurz die Resultate behandelt, die sich bei der Untersuchung einiger Metallegierungen mit der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Röntgenapparatur ergaben.

Bei der Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen mit Röntgenstrahlen handelt es sich meist um die Verfolgung von Mischkristallbildungen, deren Komponenten entweder reine Metalle oder chemische Verbindungen verschiedener Metalle untereinander sind. Nun sind alle derartigen Vorgänge meist sehr komplizierter Natur, und in vielen Fällen daher recht undurchsichtig. Alleinige Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen führt hier nur in den seltensten Fällen zum Ziel, es sind daher auch immer die übrigen Methoden der Metallforschung heranzuziehen. Die Bedeutung der Röntgenogramme liegt dabei darin, daß sie uns Anschauungen, die auf andere Weise gewonnen wurden, experimentell bestätigen können und event. bei verschiedenen sich widersprechenden Theorien eine experimentelle Klärung der Frage gestatten.

Schon in dem einfachsten Fall der Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen zwei metallischen Komponenten ist es zur Erzielung richtiger Resultate immer ratsam, das Zustandsdiagramm dieser Mischkristallreihe zu berücksichtigen. Es ergibt sich aus ihm, daß wir es bei einer Legierung zweier Metalle, die eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, nur in sehr seltenen Fällen mit homogenen Kristalliten zu tun haben; in der Regel werden vielmehr Schichtkristallite vorhanden sein, deren Kern reicher an der einen Komponente ist, als ihren peripheren Schichten.[1])

Hierdurch können Fehler entstehen, die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

I. Systematisches zur Untersuchung lückenloser Mischkristallreihen nach der Seemann-Bohlinschen Methode.

a) Meßfehler subjektiver Natur.

Es ist bekannt, daß das Auge bei der Ausmessung photographischer Platten und Filme als größte Schwärzung immer eine Stelle des größten Schwärzungs*gradienten* empfindet. Um zu prüfen, ob hierdurch Meßfehler entstehen können, wurden die bei der Ausmessung der Photometerkurven in der vorhergehenden Arbeit ausphotometrierten Aluminiumfilme nach der Kirchnerschen Methode ausgemessen. Für die Abstände zweier Linien voneinander wurden hierbei genau dieselben Werte erhalten, wie bei der direkten subjektiven Ausmessung der Filme selbst, wobei die Ausmessung der Photometerkurven etwas geringere Abweichungen vom Mittelwert ergab. Dies ist ein Beweis dafür, daß die subjektiven Meßfehler bei der direkten Ausmessung eines Filmes innerhalb der Fehlergrenzen selbst liegen, und deshalb nicht in Betracht kommen.

b) Einfluß der Spaltbreite auf die Aufnahmen.

Für die Seemann-Bohlinsche Methode ist die unsymmetrische Intensitätsverteilung der Schwärzung innerhalb der Linien charakteristisch. Kommt man vom Spalt her zu den Linien, so steigt die Intensität der Linie zunächst langsam bis zum Maximum an, um dann rasch abzufallen. Um dies deutlich zu machen wurden mehrere mit der Netzebene 222 des Aluminiums erzeugte Linien mit 20facher Vergrößerung ausphotometriert. Diese Unsymmetrie der Linie ist am besten an der Fig. 1 der Tafel VII zu sehen, diese Linie wurde bei einer Spaltbreite von etwa $^1/_{20}$ mm mit Wolfram-*L*-Strahlung hergestellt. Im Gegensatz zu den mit Kupferstrahlung gewonnenen Linien ist sie infolge des größeren Dublettabstandes nicht durch das Auftreten der Dublettlinien in ihrer normalen Ausbildung gestört.

---

1) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig, Leop. Voss.

Wie nun aus der Textfigur 8 der vorhergehenden Arbeit hervorgeht, kann man die photographierten Linien als ein Bild des Spaltes ansehen. Benutzen wir also einen breiten Spalt, so können wir die so entstehenden photographierten Linien als eine Überlagerung vieler einzelner Elementarlinien ansehen, von denen jede etwas gegen die vorhergehende verschoben ist. Die Breite der ganzen photographierten Linie entspricht der Spaltbreite.

Bei dieser Überlagerung tritt aber infolge der unsymmetrischen Intensitätsverteilung in den Elementarlinien die Erscheinung auf, daß das Intensitätsmaximum der so entstehenden photographierten Linie nicht mehr an der Stelle liegt, die der Spaltmitte entspricht, sondern nach der Seite des allmählichen Intensitätsanstieges, also in der Richtung auf den Spalt zu, verschoben ist. Um dies zu zeigen, wurden zwei mit Kupferstrahlung an der Netzebene 222 des Aluminiums erzeugte Linien mit 20facher Vergrößerung ausphotometriert. Die erste Linie entspricht einer Spaltbreite von $^1/_{20}$ mm, sie wurde bereits in der Tafel VI zur vorhergehenden Arbeit Fig. 7, wiedergegeben; die zweite entspricht einer Spaltbreite von $^1/_5$ mm und ist in der Tafel VII, Fig. 2 abgebildet. Zum Vergleich sind in der obenstehenden Fig. 1 beide Kurven so eingezeichnet, daß in beiden die Punkte des raschesten Intensitätsanstieges sich entsprechen. Man sieht deutlich, daß das Intensitätsmaximum der mit einer Spaltbreite von $^1/_5$ mm hergestellten Linie genau um die Spaltbreite gegenüber der ersten Linie verschoben ist. Die Spaltbreite ist in der Figur durch zwei

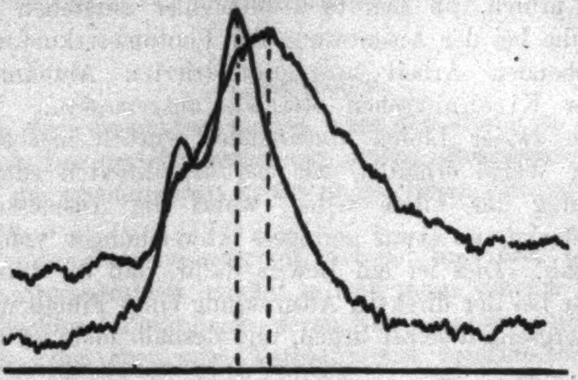


Fig. 1.

gestrichelte Linien wiedergegeben. Da diese Verschiebung in der Richtung auf den Spalt zu erfolgt, erhält man durch sie zu kleine Glanzwinkel und damit zu große Gitterkonstanten. Der Meßfehler ist bei den Photogrammen in der Größenanordnung der Spaltbreite. Um ihm zu entgehen, werden am besten enge Spalte (unter $^1/_{20}$ mm) verwandt.

c) Einfluß inhomogener Mischkristalle.

Einen ähnlichen Fehler erhalten wir bei inhomogenen Schichtkristallen, wie sie immer bei Legierungen auftreten. Diese werden ja bei der röntgenographischen Untersuchung wie eine Mischung von Kristallen wirken, deren Gitterkonstante innerhalb eines gewissen Bereiches variiert. Nehmen wir zunächst an, daß innerhalb dieses Bereiches keine Gitterkonstante bevorzugt ist, so setzen sich die von einem solchen Material erhaltenen Linien genau so wie unter b) aus vielen einzelnen zusammen, von denen jede etwas gegenüber der vorhergehenden verschoben ist. Wir werden hier also genau denselben Fehler wie dort erhalten; das Maximum der Intensität unserer Linien wird nicht mehr der mittleren Zusammensetzung der Mischkristalle entsprechen, sondern denjenigen Kristalliten des Bereiches, die die größte Gitterkonstante besitzen.

d) Einfluß bevorzugter Kristallbildung.

Die unter c) gemachte Annahme, daß bei den inhomogenen Schichtkristallen einer Legierung keine Gitterkonstante bevorzugt ist, wird jedoch im allgemeinen auch nicht zutreffen. Um dies zu sehen, muß man sich fragen, ob es innerhalb des Zusammensetzungsbereiches unserer Mischkristalle eine bestimmte Zusammensetzung gibt, die besonders häufig und also „bevorzugt“ ist, oder nicht, und ob diese „bevorzugte“ Zusammensetzung mit dem Prozentgehalt der Legierung, also der „mittleren“ Zusammensetzung zusammenfällt. Aus dem Vorgang der Kristallisation, und daraus, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung abhängig ist, folgt nun mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei jeder Legierung solche „bevorzugte“ Kristallbildung stattfindet. Die Zusammensetzung dieser „bevorzugten“ Kristalle wird aber im allgemeinen nicht mit der „mittleren“ Zusammensetzung der Legierung übereinstimmen. In unseren Röntgenogrammen werden wir aber die größte Schwärzung an den Stellen erhalten, die der Gitterkonstante dieser „bevorzugten“ Kristallite entspricht.

Infolge des sehr komplizierten Vorganges der Kristallisation scheint es kaum möglich zu sein, aus der „mittleren“ Zusammensetzung der Legierung die Zusammensetzung der „bevorzugten“ Kristallite zu erhalten und umgekehrt. Im allgemeinen dürften die Abweichungen nur gering sein. Erwägungen an Hand des Zustandsdiagrammes, wie auch die Resultate der Röntgenanalyse, machen es wahrscheinlich, daß wir, infolge dieser „bevorzugten“ Kristallite bei unseren Untersuchungen für die Gitterkonstanten der Legierungen Werte erhalten, die in der Richtung der Gitterkonstanten derjenigen Komponente verschoben sind, die den höheren Schmelzpunkt besitzt.

Eine Vermeidung der unter c) und d) angeführten Fehler dürfte kaum möglich sein. Um sie möglichst gering zu halten, ist es unbedingt erforderlich, die zu untersuchenden Legierungen lange Zeit bei einer Temperatur zu tempern, die sehr nahe am Schmelzpunkt der Legierungen liegt. In diesem Fall tritt durch Diffusion eine Homogenisierung des Materials ein. Ob jedoch auf diese Weise eine vollständige Homogenisierung erreichbar ist, ist sehr zweifelhaft.

II. Die Untersuchung einiger lückenloser Mischkristallreihen.

a) Die Mischkristallreihe Kupfer-Gold.

Kupfer-Gold sind im flüssigen und festen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Das in Fig. 2 wiedergegebene Diagramm (nach Tammann) besitzt ein ausgesprochenes Minimum. Infolge dieses Minimums sind die Legierungen von 0—82 Proz. Au in den Kernen ihrer Kristallite kupferreicher als in ihren Randschichten, während bei den Legierungen von 82—100 Proz. Au die Kerne goldreicher als die Randschichten sind. Die Schichtkristalle können nur durch längeres Erhitzen auf die entsprechende Temperatur homogenisiert werden.

Hieraus folgt, daß wir mit Ausnahme der Legierung von 82 Proz. Au im allgemeinen keine scharfen Linien erwarten dürfen. Die Aufnahmen wurden mit Eisen-*K*- und Wolfram-*L*-Strahlung ausgeführt, und ergaben die Resultate der folgenden Tabelle 1, in die zum Vergleich die Kirchnerschen Werte mit aufgenommen sind. Die Genauigkeit dieser Aufnahmen kann mit der der Probeaufnahmen der vorhergehenden Arbeit nicht gleichgestellt werden, da die Linien zweifellos eine Verwaschung zeigten. Es konnte in keinem Falle die Auflösung des Eisen-K_α-Dubletts erreicht werden, auch bei Aufnahmen mit Kupferstrahlung wurde keine Trennung des Kupfer-K_α-Dubletts erzielt. Die verschiedenen Auswertungen gaben Abweichungen von 0,005 Å.-E. vom Mittelwert.

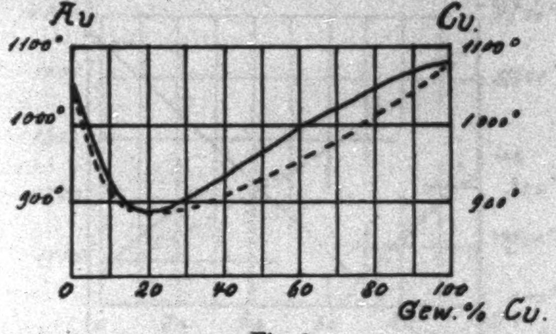


Fig. 2.

Tabelle 1.

Gew.-Proz. Cu	0	2	4,9	9,5	50	70	100
Lange . . .	4,070	4,053	4,023	3,971	3,729	3,681	3,607 Å.-E.
Kirchner . .	4,067	4,045	4,028	3,984	3,745	3,674	3,615 Å.-E.

Die Resultate sind eine gute Bestätigung der Kirchnerschen Werte. Das Vegardsche Additionsgesetz[1]) ist also sicher erfüllt. Die Abweichungen nach der Seite der größeren Gitterkonstanten treten ebenfalls auf, sind jedoch geringer als bei Kirchner. Die größte Abweichung ist vom Betrag 0,018 Å.-E. Dies geht deutlich aus der Fig. 3 hervor, die die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Molprozentgehalt Au zeigt. Zum Vergleich sind die Kirchnerschen Werte mit eingetragen. In der Figur ist der Wert von 82 Gew.-Proz. Au durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Rechts von dieser Linie ist Gold die Komponente mit höherem Schmelzpunkt, links Kupfer. Da die Abweichungen alle in der Richtung

---

1) **L. Vegard**, Zeitschr. f. Phys. **5**. (1) S. 21. 1921.

nach der größeren Gitterkonstante gehen und außerdem rechts von der gestrichelten Linie, wo Gold das Metall mit höherem Schmelzpunkt ist, größer sind, als links dieser Linie, so ist ihre Begründung wohl nur in der Inhomogenität des Materials zu suchen.

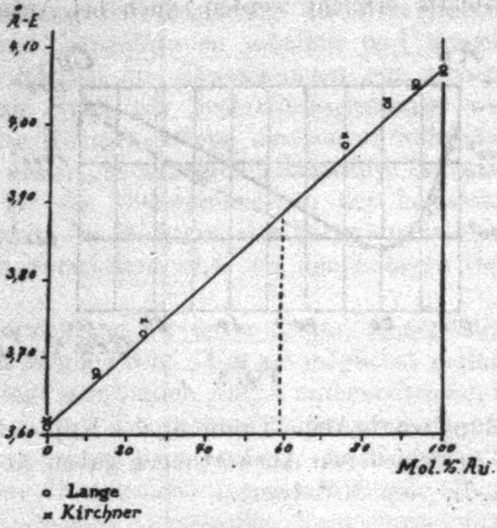


Fig. 3.

Infolge der Inhomogenität von Mischkristallen, die bei gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten entstehen, dürfte es auch schwer fallen, das spezifische Gewicht einer Legierung mittels Röntgenstrahlen festzustellen; jedenfalls ist es vorher immer notwendig, die Homogenität des Materials genau nachzuweisen.

b) Die Mischkristallreihe Kupfer-Nickel.

Das Zustandsdiagramm dieser Reihe geht aus der Fig. 4 hervor. Die Kurven für Beginn und Ende der Kristallisation zeigen kein Minimum oder Maximum. Die Kristallite werden also im allgemeinen einen nickelreichen Kern und eine kupferreiche äußere Hülle besitzen. Diese Inhomogenität wird erst nach längerem Erhitzen auf die entsprechende Temperatur verschwinden.

Die im Diagramm rechts unten eingezeichneten Kurven entsprechen dem Verlust und der Wiederkehr des Magnetismus.

Diese Eigenschaftsänderung ist wahrscheinlich mit einer Änderung des Gitters verbunden.[1] Bis jetzt wurden hier nur Legierungen untersucht, die außerhalb dieses Gebietes liegen, doch sollen die Untersuchungen auch auf dieses Gebiet ausgedehnt werden.

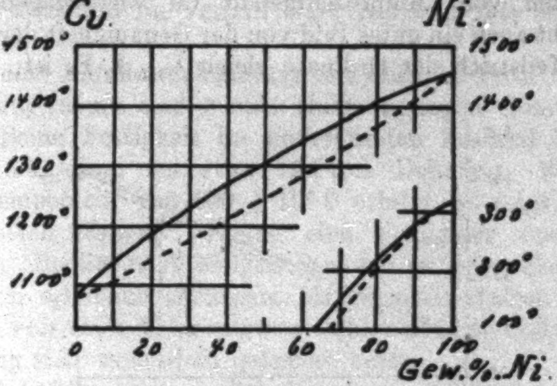


Fig. 4.

Die Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung ausgeführt, zu der auf einzelnen Filmen infolge einer Bestäubung des Fensters während der vorhergehenden Benutzung der Röhre mit Eisenantikathode, Eisenstrahlung und infolge der Bestäubung der Antikathode vom Glühfaden, Wolframstrahlung hinzutrat. Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2.

Netzebene und Strahlung	0	75	80	100% Cu
Wo $L\alpha_1$ 111	—	—	—	3,610 Å.-E.
Cu $K\alpha_1$ 111	3,514	3,580	3,583	3,604
Fe $K\alpha_1$ 111	3,516	3,579	—	—
Wo $L\alpha_1$ 002	—	—	—	3,609
Cu $K\alpha_1$ 002	3,521	3,579	3,580	3,603
Fe $K\alpha_1$ 002	3,521	—	—	—
Cu $K\alpha_1$ 113	3,518	3,580	3,582	3,608
Cu $K\alpha_1$ 222	—	3,576	3,578	3,608
Mittelwerte:	3,518	3,579	3,581	3,607 Å.-E.

---

[1] Vgl. jedoch die während der Drucklegung dieser Arbeit erschienenen Diss. von Hrn. A. Sacklowski, Greifswald 1924: „Röntgenographische

Die bei den Golduntersuchungen gefundene Gitterkonstante des Kupfers wird zunächst durch die Untersuchung mit Kupfer und Wolframstrahlung bestätigt.

Das Vegardsche Gesetz ist hier ebenfalls gut erfüllt. Um dies zu zeigen, ist in Fig. 5 die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Molprozentgehalt Cu wiedergegeben. Die Figur gibt auch ein gutes Bild von der Genauigkeit der Methode, da ein Teilstrich der Ordinate gleich $^1/_{100}$ Å.-E. ist.

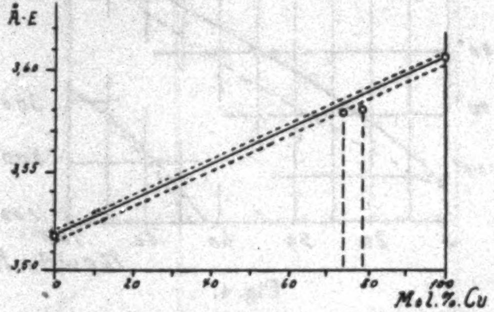


Fig. 5.

Bei den für die Legierungen gemessenen Werten ist eine Abweichung in der Richtung kleinerer Gitterkonstanten zu bemerken, von der sich jedoch nicht mehr mit Sicherheit sagen läßt, ob sie bereits außerhalb der Meßgenauigkeit liegt oder nicht. Um ein Bild von der Meßgenauigkeit zu geben, sind die gemessenen extremsten Werte für Ni und Cu ebenfalls eingetragen und durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Eine Abweichung in der Richtung kleinerer Gitterkonstanten ließe sich wohl nur dadurch erklären, daß der Schmelzpunkt des Nickels, das die kleinere Gitterkonstante besitzt, höher liegt als der des Kupfers (vgl. S. 480).

Die Linien dieser Aufnahmen waren entschieden schärfer ausgebildet als die der Goldkupferaufnahmen. In der Tafel VII, Fig. 8 sind einige dieser Legierungsaufnahmen abgebildet.

Untersuchungen einiger Metalle und Legierungen", in der ebenfalls diese Mischkristallreihe untersucht wird, und in dieser Gegend keine sprungweise Änderung des Gitters oder der Gitterkonstanten festgestellt werden konnte.

III. Der Vergütungsvorgang des Duraluminiums.

a) Die Eigenschaften des Duraluminiums.

Das Duraluminium gehört zu der Klasse der sog. vergütbaren Legierungen. Dies bedeutet, daß es nach einer bestimmten Wärmebehandlung seine Festigkeitseigenschaften bei gewöhnlichen Temperaturen im Verlauf einer gewissen Zeit erheblich ändern kann.

Es ist eine Aluminiumlegierung mit etwa 3,5 Proz. Kupfer, 0,5 Proz. Magnesium und event. einem geringen Zusatz von Mangan. Seine Festigkeit im unvergüteten Zustand beträgt ungefähr 16 kg/qmm bei etwa 15 Proz. Dehnung. Wird es auf eine Temperatur von 500 ± 10° C erhitzt, so zeigt es unmittelbar nach diesem Vorgang eine Festigkeit von etwa 18 kg/qmm. Bereits nach einigen Stunden ist diese Festigkeit jedoch schon erheblich gestiegen, bis sie nach einigen Tagen den Betrag von etwa 40 kg/qmm erreicht hat, ohne daß hierbei die Dehnung sich wesentlich geändert hätte.

Das Material verliert seine Vergütung wieder, wenn es auf eine Temperatur von etwa 350° C gebracht wird. Es gewinnt sie auch nicht wieder, wenn es nach dieser Behandlung bei Zimmertemperatur gelagert wird. Zur Wiedergewinnung der Vergütung ist eine abermalige Erwärmung auf 500° C und darauffolgende rasche Abkühlung notwendig.

Wird es von einer Temperatur von 500° C langsam abgekühlt, so tritt der Vergütungsvorgang ebenfalls nicht auf.

b) Die bisherigen Erklärungen für diesen Vorgang.

Zurzeit existieren im wesentlichen zwei sich widersprechende Theorien über diesen Vergütungsvorgang. Die eine stammt von S. **Konno**[1]), die andere von den Herren W. **Fränkel** und E. **Scheuer**.[2]) Ich will hier auf eine Besprechung dieser Theorien verzichten, und nur kurz die Erklärung geben, die jede für diesen Vergütungsgang hat.

Nach **Konno** beruht der Vergütungsvorgang auf einer Wechselwirkung zweier chemischen Verbindungen, des Mg_2Si und des Al_2Cu mit dem Aluminium. Im Aluminium ist immer eine so große Menge Silicium enthalten, daß sich die sehr stabile Verbindung Mg_2Si bilden kann. Die Löslichkeit dieser Verbindung im Aluminium scheint nun bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein zu sein und wächst bei Erhöhung der Temperatur stark an. Konno nennt eine Lösung von Al_2Cu in Al, die Mg_2Si in aufgelöster Form enthält, den γ-Zustand. Ist Mg_2Si dagegen nur als Mischung und nicht als Mischkristall enthalten, so spricht er vom α-Zustand. Außerdem nimmt er einen ebenfalls sehr harten Zwischenzustand β an.

---

[1]) S. **Konno**, Science Reports of the Thohoku Imp. University, Vol. XI. No. 4.

[2]) W. **Fraenkel** u. E. **Scheuer**, Das Duraluminiumproblem, die Naturwissenschaften, 13. Jahrg. Heft 8. S. 145. 1924.

Findet nun eine langsame Abkühlung des Materials statt, so geht aus dem γ-Zustand zuerst der β-Zustand hervor, und erst bei tieferen Temperaturen erfolgt dann die Entmischung zum α-Zustand. Da die Temperaturänderung jedoch langsam erfolgt, so ist diese Entmischung eine vollständige.

Erfolgt dagegen eine sehr rasche Abkühlung, so ändert sich selbst der γ-Zustand nur teilweise in den β-Zustand, und wir erhalten bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung dieser beiden Zustände. Bei dieser Temperatur ist jedoch der γ-Zustand instabil und ändert sich deshalb in den β-Zustand um, während der β-Zustand metastabil ist, und sich deshalb nicht mehr ändern kann. Somit ist die Vergütung durch die Erhaltung des β-Zustandes in metastabiler Form bedingt.

Wird das vergütete Material jedoch auf die Temperatur von 350° C gebracht, so hat der β-Zustand die Möglichkeit, sich zu zersetzen und die Vergütung geht verloren.

Im Gegensatz hierzu nehmen Fraenkel und Scheuer an, daß die Vergütung durch einen chemischen Vorgang bedingt ist, der unter Bildung eines Mischkristalls verläuft. Sie führt zu einem stabilen Zustand, der das Produkt dieser Reaktion in Form einer festen Lösung (eines Mischkristalls) enthält; der Verlust der Vergütung bei einer Erwärmung auf 350° C soll eine Folge der Zersetzung des Reaktionsproduktes bei dieser Temperatur sein.

c) Die röntgenographische Untersuchung dieses Vorganges.

Wir haben hier zunächst die systematische Frage, wie sich diese Vorgänge in einem Röntgenogramm erkennen lassen, und erhalten hierauf folgende Antwort:

a) Im Falle der Theorie von Konno:

1. Im unvergüteten Zustand werden wir ein einheitliches Gitter erhalten, das von dem des Aluminiums kaum zu unter-

scheiden sein wird. Die nicht gelösten und nur in Mischungen vorhandenen Zusätze sollten hier wohl ein eigenes Gitter haben, dies dürfte aber infolge der geringen Menge dieser Zusätze kaum in Erscheinung treten.

2. Im vergüteten Zustand ist das Auftreten eines neuen Gitters zu erwarten, das dem β-Zustand des Aluminiums entspricht. Es ist möglich, daß außer den Kristallen dieses Zustandes noch solche des α-Zustandes vorhanden sind. Wir werden dann sowohl die Linien des α-Gitters, wie auch die des β-Gitters erhalten.

3. Unmittelbar nach der Erwärmung auf 500° C und darauffolgendem Abschrecken werden außer den Linien des Falles 2 noch Linien des γ-Gitters zu erwarten sein.

b) Im Falle der Theorie von Fraenkel und Scheuer:

1. Im unvergüteten Zustand wird sich aus denselben Gründen wie bei der Konnoschen Theorie nur ein Gitter zeigen. Dieses wird sich vom Aluminiumgitter kaum unterscheiden.

2. Bei vergütetem Material wird ich im Gegensatz zur Konnoschen Theorie ebenfalls nur ein Gitter zeigen. Hier sind ja alle Komponenten in festen Lösungen vorhanden. Es ist anzunehmen, daß dieses Gitter bei der hier vorliegenden Auflösung noch von dem des Falles 1 zu unterscheiden sein wird, da die Gitterunterschiede zwischen Aluminium und Kupfer beträchtliche sind, und ein Zusatz von 3,5 Proz. Cu im Mischkristall wohl noch eine deutliche Verschiebung der Linien ergibt.

3. Unmittelbar nach dem Erhitzen auf 500° C werden wir ebenfalls nur ein einziges Gitter erhalten. Da während des Vergütungsvorganges eine Ausdehnung des Materials wohl stattfindet, diese aber beträchtlich kleiner ist, als diejenige, die beim entsprechenden Vorgang des Stahles eintritt, so dürfte zwischen den Fällen 2 und 3 kaum zu unterscheiden sein. In beiden Fällen sind ja dieselben Materialien im Aluminium in fester Lösung enthalten, und der Unterschied besteht nur in der Form der chemischen Verbindung, die diese Materialien unter sich selbst eingegangen sind.

Um eine Lösung dieses Problems herbeizuführen, wurden mehrere Stücke Duraluminiumblech von 0,8 mm Stärke, die von der Firma Zeiss bezogen waren und von den Dürener

Metallwerken stammten, mit der beschriebenen Apparatur untersucht.

Die Wärmebehandlung der Blechstücke erfolgte getrennt voneinander, von jedem Stück wurden drei Aufnahmen durchgeführt. Eine nach einer einstündigen Erhitzung auf 350° C und darauffolgendem Abschrecken in Wasser, eine zweite sofort nach der Erhitzung auf 500° C und darauffolgendem Abschrecken in Wasser, und endlich eine dritte nach zweiwöchentlichem Lagern der so vergüteten Stücke. Die Wärmebehandlung selbst erfolgte in einem elektrischen Ofen, die Temperatur wurde hierbei auf ± 5° C eingehalten. Es wurde jedesmal eine Stunde erhitzt. Das Material fiel nach dem Erhitzen aus dem Ofen in ein unmittelbar darunter gestelltes Wasserbecken. Nach dem Abschrecken wurde das Material mit Schmirgelleinwand und durch Abreiben mit trockner Watte gründlich gereinigt und poliert.

Sämtliche Aufnahmen zeigen zunächst ein einheitliches Hauptgitter; die Lage der Linien stimmt innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen mit der der Aluminiumlinien überein. Die Intensitäten der Linien sind jedoch vollständig geändert; die Linien 111, 002, 113 sind auf allen Aufnahmen sehr kräftig, und es zeigte sich kein Unterschied der Walzrichtung bei den Aufnahmen. Dies war auch der Fall, wenn das Material keinerlei Wärmebehandlung unterzogen wurde. Die infolge des Walzens entstehende Faserstruktur des Duraluminiums muß also eine andere sein als die des Aluminiums (vgl. Taf. VI, 1—4).

War das Material nicht vergütet, so zeigten die Aufnahmen nur ein Gitter an. Außer den Linien dieses Gitters konnten keine anderen bemerkt werden.

Unmittelbar nach dem Abschrecken von 500° C auf Zimmertemperatur zeigten sich links von den Linien, in der Richtung auf den Spalt zu kräftige Flecken; außerdem glaubte man bei einzelnen Linien zwischen diesen Flecken und den ursprünglichen Linien Anzeichen neuer Linien zu bemerken.

Mit dem Lagern änderte sich der Charakter des Bildes dahin, daß die Flecken in größerer Anzahl auftraten, und sich zu neuen Linien zusammenschlossen. Die Anzeichen von schwachen Linien zwischen ihnen und den alten waren nicht mehr erkennbar.

Dies Ergebnis kann als eine Bestätigung der Konnoschen Theorie angesehen werden, wenn wir annehmen, daß die Hauptlinien vom Gitter, die unmittelbar nach dem Abschrecken sich schwach zeigenden Linien vom γ-Gitter, und die Flecken, die sich später zur Linie schließen vom β-Gitter herrühren.

Da das Entstehen von Linien links von den alten auf eine Vergrößerung der Gitterkonstanten schließen läßt, so wird hierdurch auch die Ausdehnung des Materials bei der Vergütung erklärt. Hiernach wäre also das vergütete Duraluminium als eine Mischung des α- und β-Zustandes anzusehen, während das unvergütete allein dem α-Zustand entspricht.

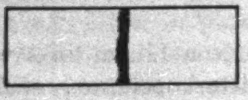
Es kommt noch die Frage in Betracht, ob nicht ähnliche Erscheinungen durch Spannungen im Material hervorgerufen werden können. Solche wurden in der Tat bei direkter Durchleuchtung von gewalzten Metallfolien von H. Mark[1]) und K. Weißenberg erhalten. Diese Erscheinungen waren aber einmal von ganz anderer Größenordnung, zweitens waren sie nicht durch Erwärmung, sondern durch Bearbeitung des Materials erhalten. Sie waren außerdem nicht reproduzierbar. Die hier beim Duraluminium auftretenden Erscheinungen blieben außerdem streng auf die linke Seite der Linien beschränkt. Dieses und die Tatsache, daß eine Erwärmung auf 350° C und darauffolgendes Abschrecken gar keinen Einfluß auf das Röntgenbild hat, während die Wärmebehandlung bei 500° C eine starke Wirkung ausübt, scheint mir die Erklärung dieser Erscheinungen durch Materialspannung unmöglich zu machen. Es ist auch zu beachten, daß wir es hier mit einer fokusierenden Methode zu tun haben.

Um ein Bild dieser Erscheinungen zu geben, zeigt uns Taf. VII, 4 zunächst den Vergleich einer Duraluminiumaufnahme, bei der das Material keiner Wärmebehandlung unterzogen worden war, mit zwei Aluminiumaufnahmen. Auf einer Reproduktion gelang es nicht, die Feinheiten der Filme wiederzugeben. Sie sind deshalb als Skizze in Fig. 6 wiedergegeben. Falls Interesse für die Aufnahmen selbst da ist, wird das physikalische Institut Jena gerne auf Wunsch Kopien der Filme zur Verfügung stellen.

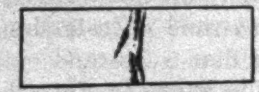
---

1) H. Mark u. K. Weißenberg, Ztschr. f. Phys. 14. S. 328. 1923.

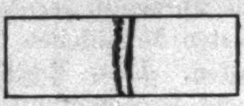
Da die Lage der neuen Linien sicher von den Zusätzen von Kupfer, Magnesium und Mangan zum Aluminium anhängig ist, und da eine genaue Analyse des Materials nicht vorliegt, wurde nur das Hauptgitter genau berechnet, um festzustellen, daß es mit dem Aluminiumgitter übereinstimmt. Die Berechnung der Nebengitter hätte ja nur dann einen Sinn, wenn eine genaue Analyse des Materials vorliegen würde.



a). unvergütet



b). unmittelbar nach der Vergütung



c). Vergütet.

Fig. 6.

Zusammenfassung des zweiten Teiles.

1. Es wurden die Fehlerquellen, die bei der Untersuchung von Mischkristallen mit der Bohlinschen Methode auftreten können, einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

2. Im Anschluß an die Kirchnerschen Resultate wurde eine abermalige Untersuchung der Gold-Kupfer-Legierungen durchgeführt. Die Abweichungen vom Vegardschen Gesetz zeigten sich geringer als bei Kirchner (Maximal 0,45 Proz. der Gitterkonstanten) und sind wohl nur auf die Inhomogenität des Materials zurückzuführen.

3. Die Untersuchung einiger Kupfer-Nickel-Legierungen ergab ebenfalls die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes, Abweichungen, die eben an der Fehlergrenze liegen, im Betrag von 0,2 Proz. der Gitterkonstanten sind hier sicher nur auf die Inhomogenität des Materials zurückführbar.

4. Zum Schluß wurde noch die Struktur von vergütetem und unvergütetem Duraluminium untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß bei dem vergüteten Material ein neues Gitter erscheint, dessen Gitterkonstante eine Kleinigkeit größer ist als die des unvergüteten Materials. Hierdurch wird die geringe Ausdehnung des Duraluminiums bei der Vergütung erklärt, und die Konnosche Theorie des Vergütungsvorganges bestätigt, nach der sich die Vergütung ganz analog zu den Vorgängen bei C-reichen Stählen vollzieht. Eine Erklärung des neu auftretenden Gitters an Hand der Theorie von Fraenkel und Scheuer scheint dagegen unmöglich zu sein.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Arbeit erschienen zwei Abhandlungen, auf die ich hier kurz hinzuweisen habe. Einmal die Greifswalder Dissertation von Hrn. Alfred Sacklowski 1924, mit dem Titel: Röntgenographische Strukturuntersuchungen einiger Metalle und Legierungen. Hr. Sacklowski untersucht unter anderem ebenfalls die Kupfer-Nickel-Legierungen mit Hilfe der Bohlinschen Methode, die er jedoch noch in der ursprünglichen Form benutzt. Auch er beweist für diese Reihe die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes. Während er jedoch für Kupfer ungefähr denselben Wert der Gitterkonstanten erhält (3,61 Å.-E. gegenüber 3,607 hier), erhält er für Nickel die Gitterkonstante 3,54, die gegenüber dem hier gefundenen Wert 3,518 zu groß ist. Infolge der größeren Meßgenauigkeit, die die hier benutzte Kassette zweifellos hat, dürfte der Wert 3,518 der richtige sein. Dies wird durch die Arbeit von Hrn. Dr. Wever: Zur Physik des technischen Eisens[1]), bestätigt. Hr. Wever bestimmt dort die Gitterkonstante des Nickels an Hand eines besonderen Aufnahmeverfahrens mit der Debye-Scherrerschen Kassette, indem er Drähte aus Reinnickel mit einer dünnen Steinsalzschicht bzw. Steinsalzstäbchen mit einer dünnen Nickelschicht überzieht. Er findet auf diese Weise genau denselben Wert von 3,518 Å.-E. für die Gitterkonstante des Nickels, der damit gesichert sein dürfte.

---

[1]) F. Wever, Zur Physik des technischen Eisens, die Naturwissenschaften Heft 49 vom 5. 12. 1924.

Im Verlauf der Untersuchung wurde ebenfalls eine Aufnahme von Mangan hergestellt, die jedoch infolge starker Streustrahlung eine eindeutige Auswertung nicht zuließ. Setzt man jedoch infolge der regulären Spaltbarkeit des Mangans und seiner Stellung im periodischen System ein reguläres Gitter voraus, so spricht sie für ein körperzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $a_{Mn} = 2{,}886$ Å.-E. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Dichte des Mangans. Da jedoch die Herren K. Becker und F. Ebert[1]) schreiben, daß Mangan sicherlich kein reguläres Gitter besitze, so dürfte hier das letzte Wort noch nicht gesprochen sein.

Die hier vorliegenden Arbeiten habe ich in den Jahren 1922—24 im physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Professor Dr. M. Wien, danke ich für die Unterstützung, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Busch für die wertvollen Ratschläge zu danken, die er mir im Verlauf der Arbeit gab. Ich möchte hier auch den Firmen Basse & Selve in Altena in Westfalen und W. C. Heräus, Vakuumschmelze in Hanau für die Unterstützung herzlich danken, die sie dieser Arbeit durch die kostenlose Überlassung von Legierungen zuteil werden ließen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,
31. Dezember 1924.

---

[1]) K. Becker u. F. Ebert, Zeitschrift für Physik 16. S. 165. 1923.

(Eingegangen 4. Januar 1925.)

4. *Über wasserfallelektrische Trägerbildung bei reinem Wasser und Salzlösungen und über deren Oberflächenbeschaffenheit;*

von Wilhelm Busse.

(Aus dem Heidelberger Radiologischen Institut.[1])

Seit der grundlegenden Untersuchung Hrn. Lenards[2]) sind die elektrischen Vorgänge bei der Wasserfallwirkung mehrfach verfolgt worden. Die bis 1912 vorliegenden wasserfallelektrischen Untersuchungen werden in dem eingehenden Berichte von Hrn. A. Becker, „Über die Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen in Gasen" behandelt.[3])

Die Erklärung der Natur der auftretenden Elektrizitätsträger stützte sich auf die anfangs von Hrn. Lenard entwickelte Auffassung einer Doppelschicht an der Grenzfläche Flüssigkeit — Gas, so daß die positive Belegung in der Flüssigkeit, die negative in der angrenzenden Luftschicht zu suchen sei. Der Trägererzeugungsprozeß bestand danach in einer plötzlichen Trennung beider Ladungen, die gebildeten Träger waren also primär als einfache oder komplexe Gasmoleküle anzusehen. Es zeigten sich jedoch später Erscheinungen, die mit der Annahme einer elektrischen Doppelschicht Flüssigkeit — Gas im Widerspruch standen. Bereits im Jahre 1910[4]) kam Hr. Lenard auf Grund besonderer Beobachtungen zu der Ansicht, daß beide Belegungen der Doppelschicht aus Bestandteilen des Wassers gebildet sind und im Innern von dessen Oberflächenschicht sich befinden.

---

[1]) Gekürzte Bearbeitung der Heidelberger Diss. vom 31. Mai 1924.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. u. Chem. **46.** S. 585. 1892.

[3]) Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektrotechnik **9.** S. 52. 1912.

[4]) P. Lenard, Sitzungsberichte d. Heidelb. Akademie, mathem.-naturwissensch. Klasse, Bd. I, 18. Abh. 1910.

Gegenüber falschen Auffassungen in der Literatur1) sei darauf hingewiesen, daß Hr. Lenard dann im ganzen fünf verschiedene Nachweise dafür beibrachte, daß der Sitz der Doppelschicht in der Hauptsache ganz in der Flüssigkeit zu suchen sei2):

1. Die sehr nahe Gleichheit der Oberflächenspannung. 2. Keine Erscheinungen von Reibungselektrizität zwischen Wasser und Luft. 3. Die Dielektrizitätskonstanten des Gases ohne Einfluß. 4. Das sonst unerklärbare stete Auftreten sehr großer Träger. 5. Nicht plötzliche Änderung der Oberflächengröße der Flüssigkeit elektrisch wirksam, sondern erst tangential auf die Oberfläche wirkende Kräfte, die eine Abtrennung kleinster Teilchen der Oberflächenschicht zur Folge haben, in welchem Sinn auch eine Abhängigkeit von der Zähigkeit der Flüssigkeit besteht.

Hr. Lenard führte gleichzeitig auch feinere Vorstellungen über den molekularen Aufbau der Doppelschicht ein, welche von Überlegungen über die in der äußersten Oberflächenschicht nach dem Innern zu gerichteten Molekularkräfte ausgingen. Sie haben eine Verschiebung der komplexen Moleküle nach dem Innern zu im Gefolge, die mit einem Übergang freier Elektrizität verbunden zu denken ist in der Art, daß die sich in größerer Tiefe befindenden massiveren Moleküle positive Ladung tragen. Die negative Belegung ist in der äußersten Oberflächenschicht sitzend anzunehmen.3)

---

1) A. Coehn u. Hans Neumann, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 55. 1923, geben den Sitz *beider* Belegungen in der Flüssigkeit als „bereits mehrfach betont“ an, „z. B. von A. Coehn“. An der dort zitierten Stelle (A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 16. S. 586. 1910), sowie auch sonst in der Literatur vor 1910 sucht man aber vergeblich irgendwelche entsprechenden Bemerkungen; nur dafür finden sich Angaben, daß bei Berührung von festen Körpern mit Flüssigkeiten *die in der Flüssigkeit befindliche Belegung* der Doppelschicht ziemlich weit ins Innere der Flüssigkeit hinein sich erstrecken müsse, was aber etwas ganz anderes ist und schon aus Quinckes alten Versuchen zu folgern war. Die von Hrn. Coehn weiter angeführten Herren Freundlich und Rona (Berl. Akad. S. 397. 1920) bringen erst 6—10 Jahre nach Hrn. Lenard einen Nachweis dafür, daß auch bei Berührung von Flüssigkeit mit Glaswänden beide Belegungen der Doppelschicht in der Flüssigkeit liegen können.

2) P. Lenard, Probleme kompl. Moleküle, II u. III, Heidelberger Akademie der Wissenschaften mathem.-naturwissenschaftl. Klasse. Abh. 28 u. 29, 1914, auch Ann. d. Phys. 47. S. 475ff. 1915.

3) P. Lenard, a. a. O.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, unsere Kenntnis über den molekularen Aufbau der Oberfläche reinen Wassers und von Salzlösungen mittels Untersuchung der durch den Wasserfalleffekt erzeugten Träger zu erweitern.

I. Über die Größenverteilung der durch Zerstäuben destillierten Wassers erzeugten negativen und positiven Träger.

Es lag nahe, zunächst eine Frage zu entscheiden, welche sich auf die Verteilung der Trägergrößen bezieht. Hr. Aselmann hatte bekanntlich gefunden, daß die Trägerbeweglichkeiten innerhalb eines breiten Intervalles liegen, also durchaus nicht einheitlich sind. Es folgt diese Tatsache aus dem gekrümmten Verlauf der mit einem Zylinderkondensator ermittelten Kurven. Irgendwelche Besonderheiten der Trägerverteilung, die etwa in dem Kurvenverlauf hervorgetreten wären, wurden nicht wahrgenommen.

Durch mehrere kürzlich erschienene Arbeiten wird die Mengenverteilung der einzelnen Trägergrößen näher untersucht. In Anbetracht des Ergebnisses, zu dem sie gelangen, verdienen sie Beachtung. Es wird nämlich wiederholt aus zahlreichen Messungen geschlossen, daß die Mengen der einzelnen Trägergrößen nicht annähernd gleichmäßig über einen bestimmten Bereich verteilt seien, sondern daß mehrere Gruppen von unveränderlicher Größe erzeugt würden, deren jede durch eine einheitliche Wanderungsgeschwindigkeit festgelegt sei. Die Untersuchung der Trägerverteilung mit einem Zylinderkondensator, dessen axiale Elektrode mit dem Eelektrometer verbunden ist, dürfte also nicht gleichmäßig gekrümmte Kurven ergeben (Abszisse: Spannung am Außenzylinder, Ordinate: Skalenteile des Elektrometerausschlags), sondern wie bei I. I. Nolan unter verschiedenem Neigungswinkel sich schneidende Geraden oder Kurven mit Höckern. Die einem Knick entsprechende Spannung legt die Trägergröße einer Gruppe fest. Alle auf verschiedene Weise erzeugten, von verschiedenen Stoffen herrührenden positiven und negativen Träger, z. B. durch Zerstäuben von Wasser, durch Sprudeln von Luft durch Alkohol und Quecksilber, durch Oxydation von Phosphor und durch radioaktive Substanzen würden immer wieder dieselben Gruppen aufweisen. Soweit es sich zunächst um die wasserfallelektrisch erzeugten Träger handelt, würde das Ergebnis einen wesentlichen Einfluß auf unsere Vorstellungen über die Natur dieser Wirkung haben können, und es fordert daher zur Nachprüfung auf, zumal da die vorliegenden Arbeiten[1]) den Bedingungen, welche an einwandfreie Beantwortung obiger Frage zu stellen sind, nicht genügen.[2])

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten, nach welchen deutliche Gruppenbildung vorhanden zu sein scheint, findet sich in einer Arbeit von Hrn. Blackwood[3]), welche zur Nachprüfung obiger Ergebnisse begonnen wurde, keine Andeutung von ungleichmäßiger Trägerverteiluug. Blackwood kommt zu der Ansicht, daß destilliertes Wasser keine Gruppen erzeugt. Die durch Sprühwirkung erzeugten Träger wurden im Zylinderkondensator untersucht. Stets ergaben sich gleichmäßig gekrümmte Kurvenzüge. Bei Wiederholung der Versuche Blackwoods findet P. I. Nolan[4]) auch mit Doppelelektrode Kurven mit ausgesprochener Höckerbildung, also Anordnung in Gruppen. Nach Nolan hielten sich die Träger in Blackwoods Apparat zu lange auf, so daß infolge Größenänderung die Gruppen verdeckt worden sein sollten. Zur Trägererzeugung sprudelt Luft durch Alkohol, auch Phosphor wird verwandt. Die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten entsprechen den in früheren Fällen gefundenen. Es scheint also durch Blackwoods Arbeit die Entscheidung über die Existenz der abgestuften Träger noch nicht gefällt zu sein.

---

1) a) I. I. Nolan, „The mobilities of ions produced by spraying distilled water“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 33. 1916. b) I. A. Mc Clelland and P. I. Nolan, „The ions produced by bubbling air trough mercury“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 33. 1916. c) I. I. Nolan, „The nature of the ions produced by the spraying of water“. Proc. of the Royal Soc. A. vol 94. 1917. d) I. A. Mc Clelland and P. I. Nolan, „The ions produced by bubbling air trough alcohol“. Proc. of the Royal Irish. Acad. A. vol. 34. 1918. e) I. A. McClelland and P. I. Nolan, The ions produced by bubbling air trough alcohol“. Proc. of the Royal Irish. Acad. A. vol. 34. 1918. f) I. A. McClelland and P. I. Nolan, „The nature of the ions produced by phosphorus“. Proc. of the Royal Irish Acad. vol. 35. 1919.

2) Eingehende Kritik s. in der Dissertation.

3) Oswald Blackwood, „The existense of homogeneous groups of large ions“. The physical Review. II. Ser. Vol. 16. Nr. 2. 1920.

4) P. I. Nolan, „Evidence for the existence of homogenevus groups of large ions“. Physical Review. 18. Ser. II. S. 185. 1921.

Im folgenden soll über verfeinerte und genauere Messungen berichtet werden, welche nachweisen, daß tatsächlich keine Gruppen vorhanden sind, sondern daß die Verteilung derart ist, wie sie nach Hrn. Lenards Auffassung über die Natur des Effektes zu erwarten war. Die Träger verteilen sich gleichmäßig über ein durch den molekularen Aufbau der Doppelschicht gegebenes Größenintervall, dessen Grenzen sich experimentell festlegen lassen.

Entscheidung der Frage, ob Gruppen von Trägergrößen vorhanden sind.

Berücksichtigung des Trägeralters: Da die Größe eines Trägers sich infolge Verdampfung verringert, die auf eine bestimmte Größe entfallende Zahl von Trägern also zeitlichen Änderungen unterworfen ist, so ist die Trägerverteilung unmittelbar nach der Erzeugung nur ermittelbar, wenn das Trägeralter, d. h. die Zeit, welche verstreicht, bis die Träger von ihrem Entstehungsort zum Meßkondensator gelangen, möglichst kurz gewählt ist. Durch Messung bei verschiedenem Trägeralter läßt sich die ursprüngliche, d. h. die im Moment der Erzeugung vorhandene Trägerverteilung ermitteln. Besonderer Wert auf Erreichung kurzen Trägeralters wurde in den oben erwähnten Arbeiten meist nicht gelegt; es mag einige Sekunden betragen haben. Lediglich P. I. Nolan hat diesen Umstand berücksichtigt und günstigenfalls ein Alter von 1 Sek. erreicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde anfangs ein mit jenem ungefähr übereinstimmendes Alter gewählt. Um aber die Möglichkeit von Verwischung etwa bestehender Gruppen auszuschließen, wurde die Messung nach weit kürzerer Zeit, bis zu 0,05 Sek. herab, ermöglicht. Bei solchem Alter ist die im Augenblick der Entstehung vorhandene Größenverteilung nicht wesentlich von der beobachteten verschieden.

Art der Trägererzeugung: Es kam darauf an, eine möglichst konstante Trägererzeugungsquelle zu benutzen. Die Sprudelwirkung wechselt sehr mit der Blasengröße, bei Tropfenfall ist völlige Konstanz schwierig zu erreichen. Der Zerstäuber aber gibt außerordentlich konstante Trägermengen. Geringste Schwankungen der zu seinem Betriebe verwandten

Druckluft wurden wegen der damit verbundenen Änderung der erzeugten Trägermengen ferngehalten.

Versuchsanordnung: Zur genauen Ermittlung der Beweglichkeit diente vor allem der von Hrn. Becker konstruierte Kondensator mit gut begrenztem, homogenem Kraftfeld.[1] Für besondere Zwecke, z. B. für große Geschwindigkeiten der durchströmenden Luft, wurden entsprechend gebaute Kondensatoren verwandt.

Zu völlig einwandfreier Untersuchung diente ein in Fig. 1 wiedergegebener Zerstäuber. Zur Erzielung möglichst guter elektrischer Wirkung, welche teilweise durch die gegenseitige Stellung des Luft- und Wasserzuführungsrohres bedingt ist, wurde der wirksamste von mehreren Zerstäubern ausgewählt und mit dem Kugelgefäß umgeben. Es ist mit seitlichen Ansatzröhren zum Zu- und Ableiten der Flüssigkeit versehen, die Sprührichtung liegt in Richtung des zum Kondensator führenden Rohres zu möglichster Verkürzung des Trägeralters. Größere Tröpfchen können nicht in den Kondensator gelangen.

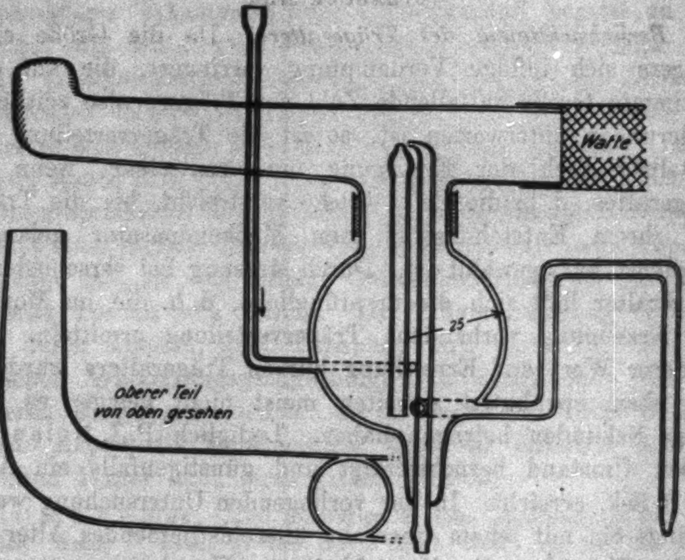


Fig. 1.

---

[1] Zeitschrift für Instrumentenkunde 20. S. 258. 1909.

Die dem Fortleitungsrohr gegenüberliegende Öffnung wird mittels Wattefilters verschlossen. Der obere Teil des Gefäßes ist durch Gummiring und Messingband mit der Kugel verbunden und kann zu besonderen Zwecken, wenn der Sprühstaub frei in Zimmerluft geblasen werden soll, entfernt werden.

Die Flüssigkeit wurde, um Verunreinigungen fernzuhalten, weil z. B. das Glas lösliche Stoffe abgibt, oft erneuert, indem aus einer 7 l fassenden Flasche Wasser zuströmte, während die gleiche Menge in gegebener Zeit durch Heber fortgeführt wurde. Die Wasserhöhe im Kugelgefäß blieb stets konstant, geringe Schwankungen des Wasserstandes hatten übrigens keinen Einfluß auf die elektrische Wirkung. Nach mehrmaligem Gebrauch wurde die Wassermenge erneuert. Die Leitfähigkeit wurde vor und nach Benutzung zu $3 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} gefunden; durch Platindraht wurde die Flüssigkeit geerdet. Die Sprühöffnung wurde durch die auf der Innenwand des Kugelgefäßes sich ausbildende Wasserhaut elektrostatisch geschützt. Eine in die Nähe gehaltene, geriebene Siegellackstange beeinflußte die elektrische Wirkung nicht; bei offenem Sprüher, nach Entfernung des oberen Teiles, diente eine Messingkappe als elektrostatischer Schutz. Die der Druckluftanlage des Instituts entnommene Luft wurde durch eine Mariottesche Flasche mit durchschnittlicher Wassersäule von 100 cm von groben Schwankungen befreit, ferner durch mehrere Flaschen, welche die letzten Unregelmäßigkeiten des Druckes beseitigten, geleitet. Ein Wassermanometer, kurz vor Eintritt der Luft in das Sprühgefäß, konnte geringe Druckänderungen anzeigen. Während einer Messung etwa eintretende Druckschwankungen wurden berücksichtigt. Die Druckhöhe betrug im Mittel 70 cm, maximal 150 cm Wassersäule. Eine Schwankung der Wassersäule von 1 mm hatte eine Änderung des Ausschlages von 0,5 Skalenteil zur Folge (Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Skalenteil gleich $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Volt). Im Gebiet der stärksten Krümmung der Kurve, wo also am ehesten Sprünge oder Höcker zu erwarten waren, betrugen die Ausschläge im Mittel 100 Skalenteile, so daß auch durch die geringste, nicht mehr beobachtbare Druckschwankung keinesfalls eine etwa vorhandene Unregelmäßigkeit des Kurvenverlaufs hätte verdeckt werden können. Die in der Druckluft vorhandenen Spuren von Öl wurden durch konzentrierte Schwefelsäure, über welche die Luft hinstrich, und durch ein mit Kohlensäure–Alkohol gekühltes U-Rohr entfernt. Berührung der Druckluft mit Kautschuk wurde vermieden. Die pro Sekunde durchströmende Luftmenge wurde mittels Rotameters gemessen.

Bei geschlossenem Sprüher wurde der Kondensator unmittelbar mit dem Sprühgefäß verbunden. Bei offenem Sprüher wurde in den dichten Sprühstaub seitlich ein Kondensator geführt. Die trägerhaltige Luft wurde dabei mittels Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Außer einer kleineren, mit maximaler Saugleistung von 100 l/Stdn. stand eine größere zur Verfügung, welche bis 1000 l/Stdn. förderte. Die abgesaugte Menge wurde mittels Gasuhr gemessen.

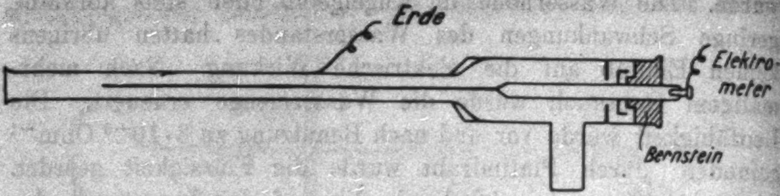


Fig. 2.

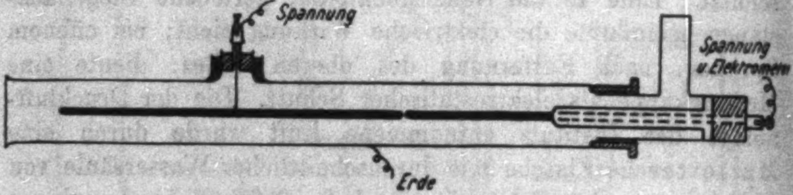


Fig. 3.

Bei geschlossenem Sprüher wurde der **Becker**sche Kondensator benutzt. Die Wirbelfreiheit war gesichert, wie Beobachtung der Strömungslinien von Salmiak zeigte. Wurde frei in Zimmerluft gesprüht, so betrug die Geschwindigkeit des vom Sprüher ausgehenden Luftstroms in 10—20 cm Entfernung von der Sprühöffnung 2—3 m/sec, dementsprechend wurde die Strömungsgeschwindigkeit im Kondensator gewählt. Für solche Zwecke wurde ein Kondensator von der in Fig. 2 wiedergegebenen Form benutzt. Zur Vermeidung von Wirbeln wurde ein möglichst enges Rohr gewählt, als Innenelektrode diente eine Stahlnadel, die Bernsteinisolation wurde gegen feuchten Beschlag durch Blenden geschützt. In dem hinteren Teil gelangten wegen starker Wirbelung nur wenig Träger an die Achse. Das seitliche Rohr führte zur Strahlpumpe. Außerdem wurde ein Zylinderkondensator mit Doppelelektroden gebaut, der in Fig. 3 wiedergegeben ist.

Zur Messung diente ein Binantelektrometer. Die Kapazität des gesamten Systems wurde im allgemeinen vergrößert und betrug 840 cm; die Aufladung betrug so nur einige Zehntel Volt und konnte gegenüber der an den Kondensator gelegten Spannung meist vernachlässigt werden.

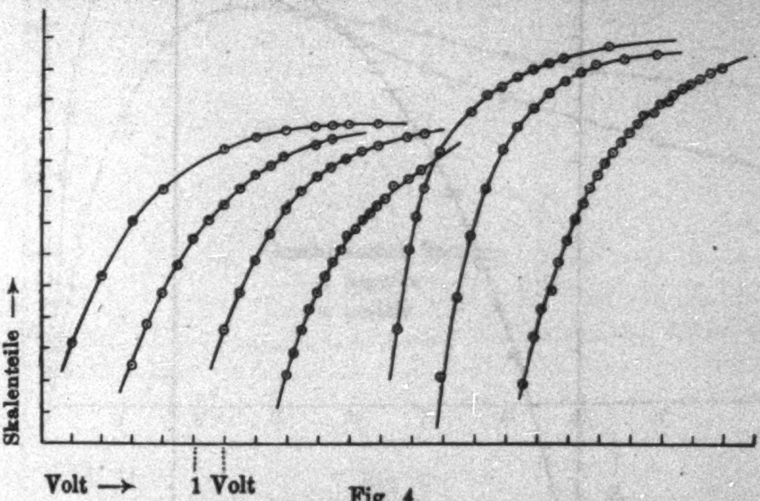


Fig. 4.

Durchführung und Ergebnisse der Messungen: Infolge der verhältnismäßig langsamen Strömungsgeschwindigkeiten der Luft im Kondensator (rund 18 cm/sec) wurden bei Spannungen von 20—30 Volt alle Träger entladen. Das Trägeralter betrug bei geschlossenem Sprüher 1—2 Sekunden. Die Ergebnisse gehen deutlich aus den in Fig. 4 eingezeichneten Kurven hervor. Die angelegte Spannung wurde von Beobachtung zu Beobachtung um je 1 Volt, teilweise $^1/_2$ Volt geändert. Die Konstanz des Sprühers wurde durch wiederholte Messung bei konstanter Spannung geprüft und war genügend gewährleistet. Geringe Schwankungen der Elektrometerausschläge, herrührend von wechselnden Strömungen im Kugelgefäß, wurden berücksichtigt, wie Fig. 5 zeigt. Die größten Abweichungen vom Mittelwerte sind durch Querstriche eingezeichnet. Teilweise fallen sie mit dem Mittelwert zusammen, höchstens betragen sie einige Skalenteile. Die Verkürzung des Trägeralters bis zu 0,05 Sekunden herab gelang mit offenem Sprüher, wobei

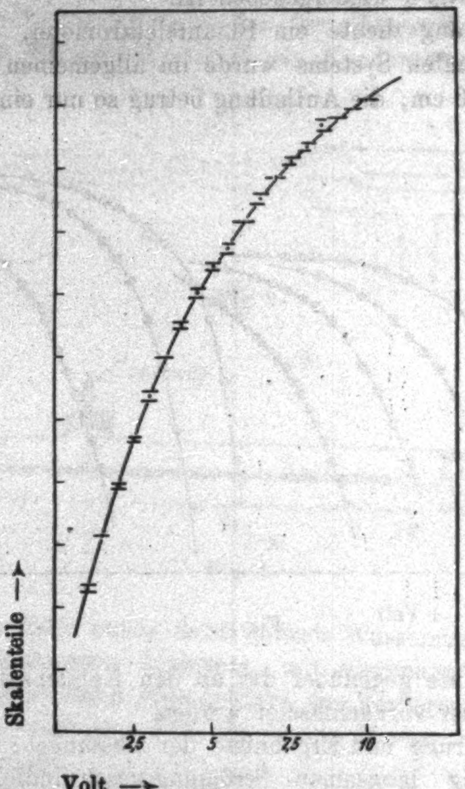


Fig. 5.

der Kondensator die trägerhaltige Luft seitlich absaugte. Die Zimmerluft wurde durch Zuführen frischer Luft gründlich gereinigt. Die Kurven, welche die Verbindung der negativen und positiven Träger wiedergeben, zeigen durchaus gleichmäßige Krümmung.

Wie oben erwähnt, eignet sich der übliche axiale Kondensator mit einer Elektrode nicht sonderlich zu getrennter

Beobachtung vorhandener Trägergruppen. Vorteilhafter in dieser Hinsicht ist ein Kondensator mit Doppelelektrode, wie ihn auch Hr. Blackwood benutzt hat, da hier schärfere Aussonderung einzelner Gruppen erfolgt. Der Kondensator befand sich in 15 cm Abstand von der Sprühöffnung seitlich im Sprühstaub. Die abgesaugte Luftmenge betrug 360 ccm/sec, das Trägeralter 0,25 Sekunden. Infolge der erheblichen beförderten Luftmenge treten unvermeidbare Schwankungen ein; bei Sprühen in Zimmerluft lassen sich nur schwierig so konstante Verhältnisse erzielen wie bei geschlossenem Sprüher. Gleichwohl hätten gesonderte Gruppen von Trägern sich bemerkbar machen müssen. Sämtliche Beobachtungen gruppierten sich aber im Mittel um gleichmäßig gekrümmte Kurven, ohne irgendwo ausgeprägte Höckerbildung zum Vorschein kommen zu lassen. Dasselbe zeigte sich bei geschlossenem Sprüher und einem Trägeralter von 0,33 Sekunden, wie die in Fig. 6 wiedergegebenen Kurven zeigen.

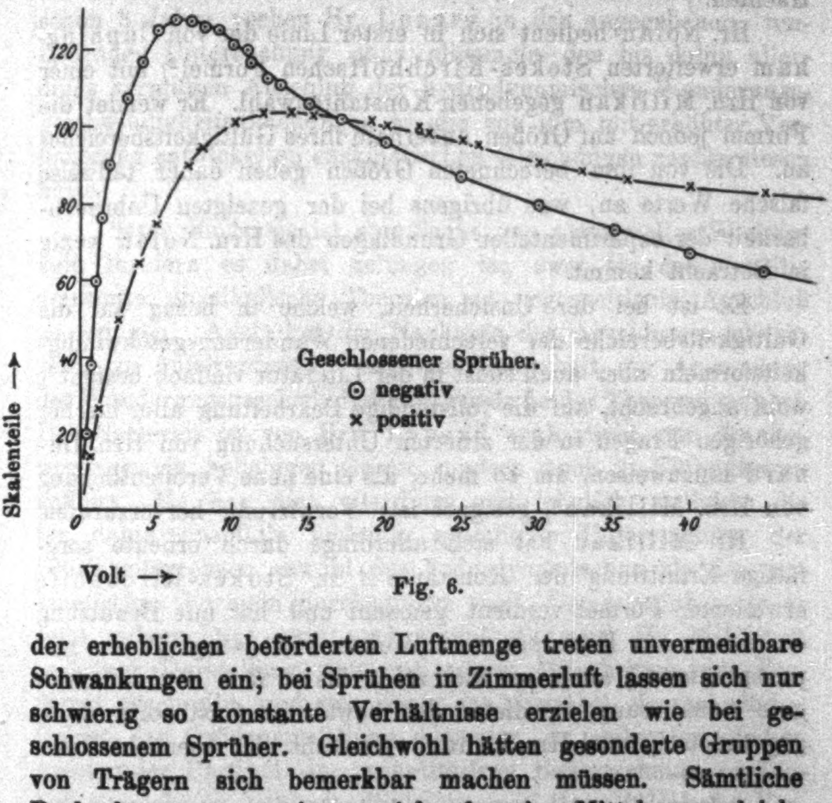


Fig. 6.

Als Gesamtergebnis läßt sich also feststellen, daß *bis zu den kleinsten erzielbaren Trägeraltern herab keine Andeutung von*

Gruppenbildung im Gegensatz zu den Untersuchungen, über welche oben berichtet wurde, vorhanden ist.

Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln.

Es ist im Rahmen unserer Untersuchung erforderlich, die zur Ermittlung der Trägergrößen aus gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten vorliegenden Formeln kritisch zu betrachten.[1])

Hr. **Nolan** bedient sich in erster Linie der von **Cunningham** erweiterten **Stokes-Kirchhoff**schen Formel[2]) mit einer von Hrn. **Millikan** gegebenen Konstantenwahl. Er wendet die Formel jedoch auf Größen außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches an. Die von ihm berechneten Größen geben daher teilweise falsche Werte an, was übrigens bei der gezeigten Unbrauchbarkeit der experimentellen Grundlagen des Hrn. **Nolan** wenig in Betracht kommt.

Es ist bei der Unsicherheit, welche in bezug auf die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln aber auch sonst in der Literatur vielfach besteht[3]), wohl angebracht, auf die vollständige Bearbeitung aller hierher gehörigen Fragen in der zitierten Untersuchung von Hrn. **Lenard** hinzuweisen, um so mehr, als eine neue Veröffentlichung von Hrn. **Millikan**[4]) geeignet ist, Verwirrung hervorzurufen.

Hr. **Millikan** hat sich allerdings durch erneute sorgfältige Ermittlung der Konstante A in **Stokes-Kirchhoffs** erweiterter Formel verdient gemacht und hat mit Benutzung der schon von **Knudsen** und **Weber** 1911 eingeführten Exponentialform[5]) auch, wie sich zeigt, bis zu $R = 10^{-7}$ cm herab gute Annäherung an die in der bewährten Gastheorie wohlgegründete Formel Hrn. **Lenards** erreicht. Er übersieht dabei aber, daß es sich hier nur um empirische Verfeinerungen handelt, über deren Gültigkeitsgrenzen aus seinen eigenen Versuchen gar nichts auszusagen ist. Daß die Konstante A in Cunninghams Gleichung je nach der Beschaffenheit der Partikeloberfläche verschiedene Werte annimmt, wußte man bereits und der in den untersuchten Fällen erreichte Anschluß an die Gastheorie ist auch gar nicht zu verwundern, nachdem schon 3 Jahre vorher Hr. Lenard in der angegebenen, umfassenden Untersuchung ganz allgemein den bis dahin allerdings vermißten Anschluß der hydrodynamischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen an die von ihm mit erhöhter Verfeinerung entwickelten gaskinetischen Gleichungen nachgewiesen hatte.

---

[1]) Im vorliegenden Auszug geschieht dies nur so weit, als es die nach Hrn. **Lenards** letzter eingehender Veröffentlichung (Ann. d. Physik **61**. S. 665. 1920) hierüber erschienene Literatur betrifft.

[2]) Gl. 84 bei P. **Lenard**, Ann. d. Phys. **61**. S. 686. 1920 (siehe Schlußzusammenstellung dort, S. 741).

[3]) So z. B. auch durchaus in dem Buche von R. **Lorenz**, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“, Leipzig 1922, wo die Kenntnis der in Betracht kommenden Formeln teilweise fehlt.

[4]) R. A. **Millikan**, Phys. Ztschr, **24**. S. 273. 1923.

[5]) Gl. 84a bei P. **Lenard**, Ann. d. Phys. **61**. S. 688. 1920.

Dieser Nachweis ist eine Sache von prinzipieller Wichtigkeit, insofern es dabei gelungen ist, zwei bis dahin völlig getrennte physikalische Theorien zu gegenseitigem Anschluß zu bringen. Auch hat der Nachweis des Anschlusses gleichzeitig zu außerordentlich erhöhter Sicherheit der Anwendung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln beider Theorien geführt. Der Nachweis ist von Hrn. Lenard auch nicht nur für Bewegungen in beliebigen Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten geführt. Es war dies allerdings erst möglich, nachdem die bis dahin ebenfalls fehlende gründliche Untersuchung der Gültigkeitsgrenzen sowohl der hydrodynamischen als der gaskinetischen Formeln durchgeführt war. Demgegenüber ist es ganz unberechtigt (und auch verspätet), wenn Hr. Millikan in seiner Darstellung sich und seinen Mitarbeitern das Verdienst zuschreibt (und zwar sogar das alleinige), das schwierige Gebiet der Größenermittlung kleinster, in reibenden Medien wandernder Partikel der quantitativen Beherrschung zugänglich gemacht zu haben.[1] Vielmehr muß Hrn. Millikans Verdienst nach dieser Richtung hin sich darauf beschränken, für den Fall gewisser Partikelgrößen in Gasen die wohlgeprüfte Konstantenermittlung geliefert zu haben:

$$A = 0{,}864 + 0{,}290 \cdot e^{-1{,}25\, R/L},$$

---

[1] Besonders auffallend sind nach obigem die hierbei von Hrn. Millikan gebrauchten Worte in Phys. Zeitschr. 24. S. 273. 1923.

welche mit vorher Bekanntem innerhalb der nach Hrn. Lenards Untersuchung zu erwartenden Gültigkeitsgrenzen auch gut übereinstimmt.[1]

Es geht aus dem Gesagten hervor, daß kein Grund vorliegt, andere als die in Hrn. Lenards umfassender Untersuchung zusammengestellten Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen, jede in ihrem dort angegebenen Gültigkeitsbereich, zur Berechnung aller irgendwie vorkommenden Trägerradien anzuwenden, und wir werden dementsprechend verfahren.

II. Beitrag zur Frage der Entstehung der positiven Träger bei reinem Wasser.

Hr. Lenard hat schon früh festgestellt[2], daß bei Auffall reinen Wassers auf ein Hindernis das gesammelte Wasser und auch der in die Luft entweichende, sichtbare Wasserstaub positive Ladung tragen, während die Luft selbst negative Ladung hat. Versuche über die Frage, ob Wasser bei Auffall auch positive Träger in der Luft erzeugt, hat Hr. Kähler[3] angestellt. Doch konnten bei Variation der Versuchsanordnung keine positiven Träger in elektrometrisch meßbarer Menge festgestellt werden. Zu demselben Ergebnis kam Hr. Aselmann[4] bei Fortsetzung solcher Versuche. Demnach war also anzunehmen, daß auffallendes Wasser lediglich negative Träger erzeugt. Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß bei Zerstäuben reinen Wassers stets eine erhebliche Menge positiver Träger erzeugt werden, wenn auch stets weniger positive als negative, wie aus den oben mitgeteilten Messungen (Fig. 6) deutlich hervorgeht. Auch die positiven Träger verteilen sich gleichmäßig über einen Größenbereich, der im wesentlichen mit den den negativen Trägern zukommenden Grenzen zusammenfällt. Im Hinblick auf die vorgenannten Versuche ist es daher notwendig, die Frage der Entstehung positiver Träger bei reinem Wasser näher zu untersuchen. Die Leitfähigkeit des benutzten

---

[1] Den genauen Vergleich s. in der Diss. Die Gültigkeitsgrenze ist (P. Lenard, a. a. O., S. 471) $R > 1$, d. i. für Luft von 1 Atm. $R > 0{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm. Für kleinere R liefert die Millikansche Konstante etwas zu große Wanderungsgeschwindigkeiten.

[2] P. Lenard, 1892, a. a. O.

[3] K. Kähler, 1903, a. a. O.

[4] C. Aselmann, 1906, a. a. O.

Wassers betrug, wie erwähnt, $3 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}. Um einen etwa vorhandenen Einfluß des Reinheitsgrades auf die Bildung positiver Träger zu ermitteln, wurde Wasser von der Leitfähigkeit $1 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} benutzt (erhalten durch wiederholtes Destillieren und Behandeln mit gelöschtem Kalk). Noch vorhandene Spuren von großenteils Kohlensäure zeigten sich aber einflußlos.

1. Größenbereiche und Mengen der durch Sprühen erzeugten positiven Träger in Abhängigkeit vom Druck.

Es war zunächst von Interesse, die Trägererzeugung innerhalb eines weiteren Druckbereiches zu untersuchen. Ausgehend von einem mittleren Druck von 70 cm Wassersäule wurde der Druck soweit möglich bis zum Aufhören der Sprühwirkung bei 40 cm erniedrigt und erhöht bis zu 180 cm Wassersäule. Wie erwähnt, waren stets sehr kleine negative und positive Träger vorhanden, eine untere Grenze ließ sich also nicht verfolgen; dagegen zeigten die größten auftretenden Träger deutliche Abhängigkeit vom Druck, indem sowohl die negativen wie positiven Größen mit wachsendem Druck zunahmen und sich einer Grenze näherten. Der Verlauf der gemessenen kleinsten Wanderungsgeschwindigkeiten bei veränderlichem Druck ist aus Fig. 7 ersichtlich. Die Messungen erfolgten bei geschlossenem Sprüher und dicht angeschlossenem

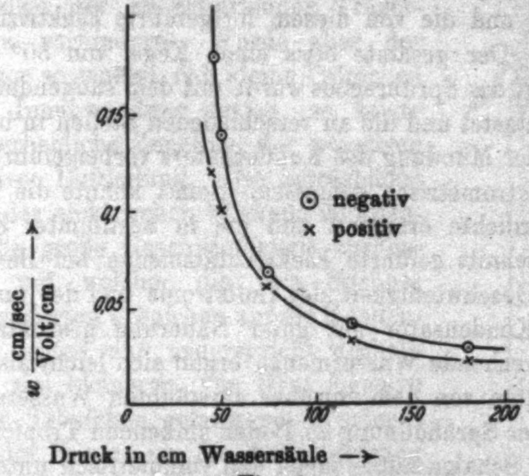


Fig. 7.

Beckerschen Kondensator. Es ist also bedeutende Beeinflussung durch den jeweils gewählten Druck vorhanden. Ähnliches zeigten Messungen mit offenem Sprüher. Hinsichtlich der absoluten Trägerausbeute war, wie zu erwarten, eine starke Zunahme mit wachsendem Druck vorhanden.[1] Das Mengenverhältnis der großen positiven und negativen Träger betrug im Durchschnitt etwa 0,75 und war von der Art der Erzeugungsbedingungen (Druck, Weite und gegenseitige Stellung der Luft und Wasser zuführenden Rohre) etwas abhängig.

2. Verteilung der Trägerdichte in dem feinen Sprühstaub.

Im Anschluß an Versuche mit dem offenen Sprüher wurde die Verteilung der Trägerdichte innerhalb des Sprühregens untersucht und die von diesem fortgeführte Elektrizitätsmenge bestimmt. Der gesamte etwa einen Kegel von 30° erfüllende Querschnitt des Sprühregens wurde mit dem saugenden Kondensator abgetastet und die an verschiedenen Stellen in bestimmter Zeit vor der Mündung des Kondensators vorbeigeführte Trägermenge elektrometrisch gemessen. Somit konnte die Verteilung der Trägerdichte ermittelt und die in bestimmter Zeit durch den Querschnitt geführte Elektrizitätsmenge bei Berücksichtigung der Geschwindigkeit des Luftstroms und der angesaugten Luft im Kondensator mit guter Näherung geschätzt werden. Die entsprechende Wassermenge ergab sich leicht als Differenz des gesamten von dem Sprüher zerstäubten Wassers und des noch an der Sprühöffnung zu Boden sinkenden Tröpfchennebels, welcher in Schalen aufgefangen und volumetrisch unter Berücksichtigung der Verdunstung gemessen wurde.

Es ergab sich auf diese Weise die gesamte, von dem Luftstrom mitgeführte negative Elektrizitätsmenge zu $2 \cdot 10^{-9}$ Coulomb/ccm zerstäubten Wassers, so daß mit Berücksichtigung der gleichzeitig vorhandenen positiven Träger ein negativer Überschuß von etwa $5-6 \cdot 10^{-10}$ Coulomb/ccm bleibt. Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem von Hrn. **Lenard**[1]) ermittelten gleich $7 \cdot 10^{-10}$ Coulomb/ccm überein.

---

[1] Daß die elektrische Wirkung durch Abreißen feinster Tröpfchen unter gegebenen Umständen vergrößert wird, geht aus folgendem Versuch hervor. Zwei Sprüher, welche ihren Sprühstaub in die freie Zimmerluft sandten, wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Wirkung miteinander verglichen. Der eine Sprüher erzeugte einen groben Sprühregen mit viel großen Tröpfchen, der andere auffallend feinen Sprühstaub. Der feine Sprüher lieferte nun pro Kubikzentimeter verbrauchten Wassers eine 1,5 mal größere Elektrizitätsmenge als der grobe Sprüher bei gleicher Geschwindigkeit des austretenden Luftstroms.

8. Über positive Trägererzeugung beim Auffalleffekt.

Schon bei Gelegenheit der Versuche mit offenem Sprüher wurde deutliche positive Luftladung bei Auftreffen von Tröpfchen auf ein festes Hindernis nachgewiesen. Der Kondensator wurde, wie oben beschrieben, seitlich in den Sprühstaub geführt, mit einer geringen Neigung der Kondensatoröffnung nach der dem Sprüher abgewandten Seite, um ein Auftreffen der kleinsten Tröpfchen auf die Innenwandung des Kondensators infolge der zu erwartenden Trägerbildung zu verhindern. Wurde aber der Kondensator so geneigt, daß kleine Tröpfchen auf seine Innenwandung trafen, so zeigte sich eine erhebliche Zunahme der negativen und positiven Luftladung. Die beträchliche Zunahme der elektrischen Wirkung ist offenbar auf die große Geschwindigkeit zurückzuführen, mit welcher die vom Sprüher weggeschleuderten Tröpfchen auf die Kondensatorwand trafen und widerspricht deshalb nicht den viel kleineren, von Hrn. **Aganin** bei kleinen Tröpfchen gemessenen Werten.[2])

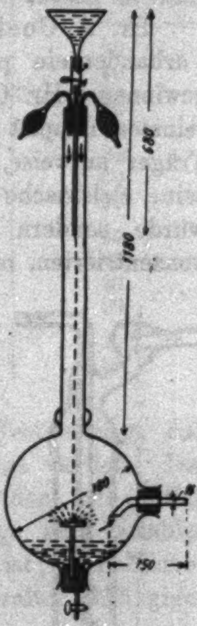


Fig. 8.

Um die Frage, ob die Auffallwirkung stets mit positiver Trägerwirkung verbunden ist, durch direkte Versuche näher zu klären, wurden die, wie erwähnt, in dieser Hinsicht negativen Versuche Hrn. **Kählers** und Hrn. **Aselmanns** wiederholt. Die Anordnung ist durch Fig. 8 ausreichend veranschaulicht. Die Innenelektrode des Kondensators erhielt Spannung und wurde mit dem Elektrometer verbunden. Negative Spannung dient also dem Absaugen von positiven Trägern, und umgekehrt. Die Kapazität von Elektrometer samt Kondensator betrug

---

[1]) Probl. kompl. Moleküle II. S. 28.

[2]) M. **Aganin**, Ann. d. Phys. 45. 1914. S. 1018.

65 cm (Empfindlichkeit des Elektrometers = $1,5 \cdot 10^{-3}$ Volt/Sk). Es zeigte sich folgendes:

Volt	+20	−20	+40	−40
Skalt.	660	19	800	62

Auch bei Auffall reinen Wassers findet also positive Trägerbildung statt, wenn auch in geringerem Maße, als es bei Sprühen der Fall ist. Bei Sättigung, wenn alle Träger entladen werden, beträgt das Verhältnis der positiven zu den negativen Mengen im untersuchten Fall 1 : 13.

4. Über positive Trägerbildung bei Sprudelwirkung.

Hr. A. Coehn hat Messungen angestellt[1]), um über das Vorhandensein positiver Träger bei Sprudeln Aufschluß zu gewinnen. Hr. Coehn berichtet, daß Wasserstoff, der durch reinstes, doppelt destilliertes Wasser sprudelte, keine positiven Träger aufweise, wenn er gleich nach dem Durchperlen auf seine elektrische Ladung im radialen Kondensator untersucht würde, sondern nur negative. Dasselbe fand er bei beliebig konzentrierten, nicht oder nur schwach dissoziierten Lösungen von Rohrzucker, Harnstoff, Cyanquecksilber und Borsäure, ebenso wurde auch bei reinen nichtwässerigen Dielektriken keine positive Ladung wahrgenommen. In Anbetracht des bei Auffalleffekt ermittelten Vorhandenseins positiver Träger unternahm ich daher mit verbesserten Hilfsmitteln die Nachprüfung obigen Resultats.

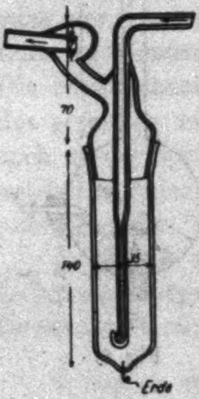


Fig. 9.

Zur Trägerzeugung wurde das in Fig. 9 wiedergegebene Gefäß verwandt. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde einige Zentimeter hoch eingefüllt. Durch das umgebogene Kapillarrohr von 1 mm lichter Weite tritt die Luft aus und perlt durch die Flüssigkeit. Die obere Öffnung führt zum Kondensator. Sie ist so beschaffen, daß keinesfalls größere Wasserstäubchen in den dicht angeschlossenen Kondensator gelangen können. Ein durch den Boden des Glasgefäßes geführtes Platindrähtchen dient zum Erden der Flüssigkeit. Das ganze Gefäß wurde durch einen Blechmantel elektrostatisch geschützt. Der Kondensator, dessen Außenzylinder Spannung erhielt, während die Innenelektrode zum Elektrometer führte, stand in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe, so daß durch Ansaugen der im Gefäß befindlichen Luft Sprudeln eintrat. Die eintretende Luft wurde mittels Wattefilter gereinigt. Sie war frei von Trägern. Folgende Messungen wurden gemacht:

---

[1]) A. Coehn u. H. Mozer, Ann. d. Physik 43. S. 1048. 1914.

Durchgesprudelte Luftmenge	Volt	Skalt.	Dauer der Aufladung in Sek.
8 cm^3/sec	+ 30	5	60
	− 30	7	60
33 cm^3/sec	− 100	88	20
	+ 100	11	60
	− 100	80	20
	+ 100	5	60
	− 100	66	20
50 cm^3/sec	− 100	278	60
	+ 100	60	60
	− 75	77	20
	+ 75	21	20
83 cm^3/sec	− 100	123	10
	+ 100	24	30

Es ergibt sich also die einwandfreie Feststellung, daß auch bei Sprudeleffekt positive Träger erzeugt werden. Das Mengenverhältnis beider Trägerarten ähnelt dem bei Auffall vorhandenen und unterliegt, wie das infolge der variablen Blasengrößen nicht anders zu erwarten ist, erheblichen Schwankungen, abgesehen von den vom Trägeralter abhängigen Einflüssen von Diffusion und Verdampfung.

Ebenso zeigen auch Lösungen nicht dissoziierter Stoffe positive Ladung, wie folgende, mit 15 prozentiger Rohrzuckerlösung gemachten Messungen klarlegen (s. Tabelle S. 512 oben).

Bei schwachem Sprudeln gelangt geringe positive Ladung infolge Diffusion an die Gefäßwände nicht zur Messung. Das Mengenverhältnis schwankt ebenfalls aus den oben angegebenen Gründen. Im Vergleich zum Wasser fällt die Abnahme der elektrischen Wirkung auf. Möglicherweise ist dies auf die mit der Konzentration zunehmende Reibung der Lösung zurückzuführen, wie auch Hr. Lenard vermutet.[1])

Durchgeperlte Luftmenge	Volt	Skalt.	Dauer der Aufladung in Sek.
22 cm³/sec	− 100	9	60
„	+ 100	0	60
33 cm³/sec	+ 100	14	90
	− 100	84	90
	+ 100	7	90
	− 100	68	90
	+ 100	9	60
	− 100	47	60

In dem oben benutzten Sprudelgefäß (3 — 5 cm Durchmesser) war Auftreffen von Tröpfchen auf die Gefäßwände unvermeidbar. Es konnte deshalb Auffalleffekt die elektrische Luftladung beeinträchtigen. Es wurde daher das zylindrische Gefäß durch einen kugelförmigen Glaskolben von 5 cm Radius ersetzt, so daß aufsteigende Blasen die Glaswand nicht berührten. Die Ergebnisse solcher Messungen schließen sich den oben mitgeteilten an, wie folgende Daten noch zeigen mögen:

Volt	Skalt.	Dauer der Aufladung in Sek.
− 100	44	60
+ 100	7	120
− 100	28	30
+ 100	5	30

Die angesaugte Luftmenge betrug 40 ccm/sec. Die gewählte Spannung entsprach dem Sättigungswert.

Zusammenfassend ist zu sagen, *daß in allen Fällen wasserfallelektrischer Trägerbildung bei reinem Wasser neben ständigem Vorhandensein negativer Träger stets auch positive Träger gebildet werden.*[2])

An der Entstehung der positiven Träger darf man unzweifelhaft die Influenzwirkung primär gebildeter negativer Träger auf die zerstäubende Wasseroberfläche beteiligt an-

---

1) P. Lenard, Ann. d. Physik 47. S. 518. 1915.

2) Dasselbe Verhalten zeigen nicht dissoziierte reine Flüssigkeiten oder Lösungen wie z. B. Rohrzuckerlösungen.

sehen. Diese Wirkung muß um so mehr positive Träger liefern, je offener gegen das Gas hin der Zerstäubungsvorgang abläuft, also beim Sprüher mehr als beim Strahl, was auch der Beobachtung entspricht.

Man kann aber auch noch eine primäre Bildung positiver Träger bei dem mechanischen Prozeß der Abtrennung feinster Tröpfchen aus der Flüssigkeitsoberfläche annehmen. Die Tatsache, daß die negativen Träger stets in überwiegendem Maße vorhanden sind, führt zu der von Hrn. Lenard früher entwickelten Vorstellung, daß die zu äußerst gelegene Belegung der Doppelschicht des Wassers negative Ladung tragen müsse. Die Erzeugung positiver Träger ist nun auf folgende Weise erklärbar: Die elektrische Doppelschicht benötigt zu ihrer Ausbildung bei frisch gebildeter Oberfläche eine gewisse, wenn auch sehr kurze Zeit, welche schätzungsweise (näheres weiter unten) einige Tausendstel Sekunden betragen mag. Bei fortwährender Neubildung der Oberfläche des Wassers im Falle wasserfallelektrischer Trägerbildung ist nach Abtrennung der negativen Belegung an beliebigen Stellen der in Zerfetzung begriffenen Oberfläche im nächsten Zeitmoment die positive Belegung an der äußersten Oberfläche gelegen, bis die normale Schichtung der Doppelschicht wiederhergestellt ist. Erfolgt der Abreißprozeß intensiv genug, so werden auch kleinste Tröpfchen mit positiver Ladung gebildet werden können, deren Größe annähernd gleich derjenigen der negativen Träger sein wird. Je nach dem Erzeugungsprozeß ist also positive Trägerbildung in mehr oder weniger erheblichem Maße zu erwarten, stets aber weniger als die negativen Trägermengen.

Diese Auffassung über die Bildungsursache der positiven Träger steht mit den vorliegenden experimentellen Daten in gutem Einklang. Sie erklärt vor allem die auffallende Tatsache, daß die Größenbereiche beider Trägerarten näherungsweise zusammenfallen, wie aus den Kurven in Figg. 6 und 7 hervorgeht. Für die Tiefenerstreckung der positiven Belegung ist annähernd dieselbe Größenordnung anzunehmen wie für die negative Belegung. Daß aber, wie die Kurven zeigen, doch geringe Größenunterschiede beider Trägerarten vorhanden sind, indem die positiven Träger merklich höhere

Felder zu ihrem Absaugen benötigen als die negativen, deutet im Rahmen dieser Auffassung an, daß die positive Belegung sich mehr im Innern der Flüssigkeit befindet und, wenn sie durch Entfernung der negativen Belegung freigelegt wird, sofort das Bestreben hat, eine mehr im Innern der Flüssigkeitsoberfläche befindliche Lagerung anzunehmen.

Als weiterer Beleg für die dargelegte Erklärungsweise dient das mit dem Erzeugungsprozeß veränderliche Mengenverhältnis der positiven zu den negativen Trägern. Wie oben gezeigt, betragen bei Sprühen die positiven Trägermengen ungefähr $^2/_3$ von denjenigen der negativen Mengen. Ferner war deutliche Abhängigkeit dieses Verhältnisses von dem gewählten Luftdruck vorhanden, so daß mit wachsendem Druck die positiven Trägermengen zunehmen. Ebenso zeigte sich deutliche Abhängigkeit von der zufälligen Form des Sprühers. Beides erklärt die Auffassung, daß, je intensiver die Zerstäubung vor sich geht, positive Trägerbildung in um so höherem Maße stattfinden kann. Die Geschwindigkeit der über die Wasserlamelle hinstreichenden Luft ist verhältnismäßig groß, sie betrug bei den gewählten Drucken rund 100 m/sec, so daß die ungefähr 1 cm lange Wasserlamelle in $^1/_{10000}$ sec von einem begrenzten Luftquantum überstrichen wird. Würde die Ausbildungszeit der Doppelschicht von derselben Größenordnung sein oder längere Zeit beanspruchen, so würde die Abtrennung von Tröpfchen aus der positiven Belegung der Doppelschicht begreiflich erscheinen. Die Ausbildungszeit der Doppelschicht wird annähernd mit derjenigen zusammenfallen, welche zur Ausbildung der Oberflächenspannung des Wassers in Betracht kommt. Es stehen hier die von Hrn. Steyer[1]) ermittelten Daten zur Verfügung. Änderungen der Oberflächenspannung konnten mit Sicherheit bei $^1/_{10000}$ sec nachgewiesen werden, während sich als gesamte zur Bildung der molekularen Struktur der Wasseroberfläche benötigte Zeit $^1/_{100}$ sec ergab. Demnach ist anzunehmen, daß die Bildungszeit der elektrischen Doppelschicht oberhalb $^1/_{10000}$ sec liegen wird. Die Abtrennung positiver Träger bei Sprühen steht also durchaus im Einklang mit jener Schätzung.

---

1) Diss. H. Steyer, Heidelberg, Juli 1924.

Anders liegen die Verhältnisse bei Auffallen von Tropfen auf ein Hindernis. Sowohl die Geschwindigkeit der Luft wie auch die an der Tropfenoberfläche vorbeigeführte Luftmenge sind geringer als beim Sprühen. Es ist also nur geringe positive Trägerbildung zu erwarten, was die Versuche durchaus bestätigen.

Ähnlich liegen die Bedingungen für die Erzeugung positiver Ladung bei Sprudeln. Wegen der variablen Blasengröße und der damit verbundenen veränderlichen Luftgeschwindigkeit schwanken die erzeugten positiven Trägermengen erheblich.

Mit der Erklärung des Auftretens positiver Träger bei reinem Wasser durch Wirksamkeit von Influenz lassen die experimentellen Daten sich nicht in so einleuchtender Weise vereinen, wie es mittels der oben dargelegten Erklärung möglich ist. Vor allem läßt sich die Gleichheit der Trägergrößen beider Arten schwerlich befriedigend durch Annahme von Influenz erklären, zumal da die Möglichkeit mehrfacher Ladung der Träger, die man bei den influenzierten wohl annehmen könnte, wie weiter unten erörtert, nicht wesentlich in Betracht kommt.

III. Untersuchung der durch Kochsalzlösung erzeugten Träger.

Bereits 1892 hat Hr. Lenard außer Wasser auch andere Substanzen, z. B. wäßrige Lösungen untersucht. Dabei wurde die Aufladung gemessen, welche die Flüssigkeit bei Auffall eines Strahles auf ihre Oberfläche annimmt. Statt der bei Wasser auftretenden positiven Ladung zeigten sich vielfach negative Potentiale. Auffällig besonders waren solche Messungen an verschiedenen konzentrierten Kochsalzlösungen. Geringste Konzentration (0,001 normal) bewirkte Abnahme des Effektes auf $^1/_{15}$ des bei reinem Wasser vorhandenen, mit steigender Normalität erfolgte weiteres Sinken bis zum Nullwert und dann wachsend negative Aufladung. Nachfolgende Untersuchungen durch Hrn. Kähler und Hrn. Aselmann wandten sich vorzugsweise der auftretenden Luftladung zu. Beim Auffallen eines Strahles auf ein Hindernis wurden stets beide Trägerarten beobachtet. Während Hr. Kähler noch einheitliche Größe annahm, stellte Hr. Aselmann fest, daß alle möglichen Trägergrößen innerhalb experimentell festlegbarer Bereiche vorhanden sind. Dabei waren außerordentlich große, natriumhaltige Träger vorhanden.

Die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten können infolge der damals vorhandenen, verhältnismäßig rohen Meßmittel nur als ungefähre Angaben betrachtet werden. Es war daher von Interesse, die Untersuchung von Kochsalzlösungen mit verbesserten Hilfsmitteln fortzusetzen, zumal da feinere, von Hrn. Lenard entwickelte Vorstellungen über den molekularen Aufbau der Doppelschicht[1]) zur Verfügung standen. Ausgehend von der Ladungsverteilung in der Doppelschicht reinen Wassers ist anzunehmen, daß die Doppelschicht bei Kochsalzlösung in erster Linie durch die Ionen der gelösten Moleküle beeinflußt werden wird. Es ist zu erwarten, daß die Na-Ionen infolge der vom elektrostatischen Felde der Doppelschicht auf sie ausgeübten Kräfte dieses Feld beeinflußen werden. Es ist daher von Interesse, die ursprünglich erzeugten Trägergrößen möglichst genau festzulegen.

1. Über den Ladungssinn der natriumhaltigen Träger.

Bereits Hr. Aselmann versuchte, aus der Beobachtung der Na-Färbung den Bunsenflamme den Ladungssinn und die Größenverteilung der Na-haltigen Träger zu ermitteln. Zu dem Zwecke wurde die trägerhaltige Luft durch einen radialen Kondensator und danach in das Luftloch eines Bunsenbrenners geführt. Aus der Intensität der Na-Färbung der Bunsenflamme in Abhängigkeit von der an den Kondensator gelegten Spannung wurde auf den Na-Gehalt der Träger geschlossen. Die Beobachtung erfolgte durch Schätzen mit dem Auge in verdunkeltem Zimmer. Aus Versuchen solcher Art schien hervorzugehen, daß bei Verwendung einer 0,2-prozentigen Kochsalzlösung sehr vorwiegend die positiven Träger Na-haltig seien.

Bei meiner Fortsetzung obiger Beobachtungen wurden die Versuche auf verschiedene konzentrierte Lösungen ausgedehnt. Statt Zuführung der trägerhaltigen Luft in den Bunsenbrenner erfolgte die Messung in einer auch schon von Hrn. Aselmann verwandten, verfeinerten Weise. Als Innenelektrode des Zylinderkondensators wurde ein Platindraht verwandt. Nach im elektrischen Felde erfolgter Beladung mit den zu untersuchenden Trägern wurde der Draht stückweise in dem ent-

---

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II und III.

leuchteten Kegel eines Bunsenbrenners zum Glühen gebracht und sein Gehalt an Natrium aus Intensität und Dauer der Flammenfärbung geschätzt. Die Versuchsbedingungen wurden vielfach variiert. Während bei Sprühen, infolge der im Übermaß vorhandenen, nicht zu beseitigenden, gröberen meist ungeladenen Na-haltigen Tröpfchen eine Änderung des Na-Gehaltes bei variablem elektrischen Feld nicht ermittelt werden konnte, lagen die Verhältnisse bei Auffall des Strahles auf eine Glasplatte günstiger, wenn auch hier die groben Tröpfchen störend wirkten.

Mit Konzentrationen von 1 Proz. an aufwärts konnte ein Vorwiegen einer Na-haltigen Trägerart nicht beobachtet werden. Erst bei Benutzung einer 0,2-prozentigen und geringer konzentrierten Lösung überwogen die Na-haltigen, positiven Träger in geringem Maße, wie folgende Daten zeigen. Der Platindraht erhielt Spannung.

Dauer der Flammenfärbung (sec).

Volt	Spitze	Mitte	Ende
+ 100	8	8	8
− 100	12	12	12
+ 100	6	9	8
− 100	10	11	12
+ 600	16	12	12
− 600	25	20	12

Daraus läßt sich folgender Schluß ziehen. Hrn. Aselmanns Ergebnis, daß die positiven Träger weit überwiegend Na-haltig seien, läßt sich nicht allgemein aufrecht erhalten. Lediglich bei Konzentrationen von 0,2 Proz. an abwärts überwiegt der Na-Gehalt der positiven Träger etwas, bei höher konzentrierten Lösungen ist Begünstigung des einen Vorzeichens nicht zu erkennen. Dies deutet an, daß mit wachsender Konzentration offenbar ein wachsender Betrag undissoziierten Salzes in der Oberfläche auftritt.

2. Trägergrößen und entwickelte Elektrizitätsmenge in Abhängigkeit von der Konzentration.

a) Meßweise.

Zur Messung der kleinsten Träger bedarf es eines Netzkondensators. Das zum Elektrometer führende Netz besteht aus feinem Platindraht (Maschenweite 1 mm), es ist durch

Bernstein vom Gehäuse isoliert. Im Abstand von 1 cm von ihm befindet sich ein zweites Platinnetz, welches auf Spannung geladen wird. Ein Messingdrahtnetz, welches samt dem Gehäuse geerdet wird, umgibt als Schutzring das zum Elektrometer führende Netz. Der Kraftlinienverlauf ist somit genügend parallel.

Zur Messung der größten vorhandenen Träger diente der Beckersche und der von Hrn. Aganin benützte Kondensator. Zur Trägererzeugung wurde der Sprüher in geschlossener und offener Form verwendet. Er wurde mit Druckluft nach der oben beschriebenen Anordnung betrieben. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie die in Teil I beschriebenen. Es wurde sowohl mit geschlossenem und offenem Sprüher als vorzugsweise mit dem Strahl gearbeitet. Dazu wurde die im II. Teil beschriebene Anordnung benutzt mit dem Unterschied, daß der die Flüssigkeit aufnehmende Trichter durch eine Flasche mit abgesprengtem Boden von 8 l Volumen ersetzt wurde. Ein paraffinierter Kork mit einer Glasspitze als Abschluß verschloß die Öffnung dicht. Auf diese Weise konnten größere Flüssigkeitsmengen aufbewahrt und die einzelnen Messungen länger ausgedehnt werden. Die bei Ausfluß aus dem Kugelgefäß aufgefangene Flüssigkeit wurde dem Behälter wieder zugeführt, ohne daß der Gebrauch derselben Lösung zu lange ausgedehnt wurde. Besonderer Wert wurde auf die Konstanz der angelegten Spannung gelegt. Sie betrug bis zu 500 Volt. Vorwegnahme von merklichen Trägermengen machte sich erst von 450 Volt an störend bemerkbar. Alle Meßapparate wurden nahe an die Öffnung des trägerhaltigen Glaskolbens geführt, um das Trägeralter möglichst zu verkürzen. Zum Absaugen diente eine metallene Wasserstrahlpumpe. Zu Beginn jeder Messung wurde der Strahlfall durch Öffnen des Quetschhahnes in Tätigkeit gesetzt. Die Ausflußgeschwindigkeit des Strahles betrug 2,7 m/sec (Wassersäule 40 cm). Die angesaugte Luft trat durch ein Wattefilter in die obere Öffnung des weiteren Rohres ein.

b) Größenbereiche beider Trägerarten bei verschiedenen Konzentrationen.

Die mit dem Sprüher bei einer 0,2prozentigen Lösung gemessenen langsamsten Träger zeigten Wanderungsgeschwindigkeiten von $6{,}6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ bei geschlossenem Sprüher, $1{,}8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ bei offenem Sprüher und einem Trägeralter von 0,08 bis 1 sec. Die schnellsten Träger zeigten sehr nahe molekulare Größe.

Die Messungen mit Strahl erstreckten sich auf Lösungen von folgenden Konzentrationen: 0,005, 0,01, 0,1, 1,0, 3,0, 5,5, 9,0, 16,0 und 23 Proz. Änderungen der Trägergrößen treten besonders bei geringen Konzentrationen ein. Von 5 prozentiger Lösung an bis zu hohen Konzentrationen blieben die gemessenen Werte annähernd konstant. Die 23 prozentige Lösung ergab außerordentlich schwankende Werte, welche nicht ohne weiteres zu erklären sind, vielleicht herrühren von in großer, wechselnder Menge vorhandenen Natriumtröpfchen.

Der Verlauf der Größenbereiche bei unveränderlicher Konzentration geht im einzelnen aus den Figg. 10—12 hervor. Irgendwelche Störungen durch Influenz sind unwesentlich. Auch die Rekombination ist unerheblich, wie unten erläutert wird; lediglich die die Trägerzahl und -größe verändernden Einflüsse der Diffusion und Verdampfung sind zu berücksichtigen. Wie aus Hrn. Walters Betrachtungen hervorgeht[1]), wird zwar die Trägerzahl, nicht aber, worauf es ankommt, die obere und untere Grenze der Trägergrößen wesentlich innerhalb der in Betracht zu ziehenden Trägeralter durch Diffusion verändert. Die Verdampfung hat allerdings eine ständige Größenänderung im Gefolge. Da die benutzten Trägeralter im Mittel 0,3 bis 0,5 Sek. betragen, so ist die Größenänderung oberhalb Radien von $60 \cdot 10^{-8}$ cm nur gering und kann, zumal da die Anlagerung die Zahl der großen Träger vermehrt, vernachlässigt werden. Die Größenänderung kleinerer Träger infolge Verdampfung kann dagegen aus den von Hrn. Walter berechneten Daten ermittelt werden.

Der Größenverlauf zeigt im einzelnen folgendes: Kleinste negative Träger sind stets vorhanden, selbst bei 0 Volt erfolgt meistens schwache, negative Aufladung. Die untere Grenze der positiven Trägergrößen wird durch Beweglichkeiten festgelegt, wie sie Fig. 10 wiedergibt; sie liegen zwischen

---

1) F. Walter, Diss. Heidelberg. 1918.

0,4 und 0,5 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Auffällig ist das Auftreten kleinerer Träge zwischen Konzentrationen von 1—3 Proz. Mit Berücksichtigung der Verdampfung bleibt allerdings nur ein schwaches Minimum vorhanden, wie die verbesserte Kurve in Fig. 11 zeigt. E scheint fast, als wäre das in Fig. 10 vorhandene Maximum zeitlichen Einflüssen zuzuschreiben; doch sprechen Beobachtungen an Lösungen von gelbem Blutlaugensalz (weiter unten)

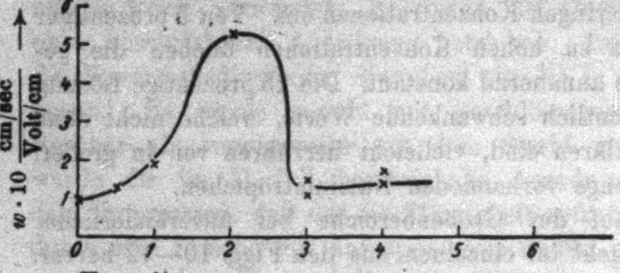


Fig. 10.

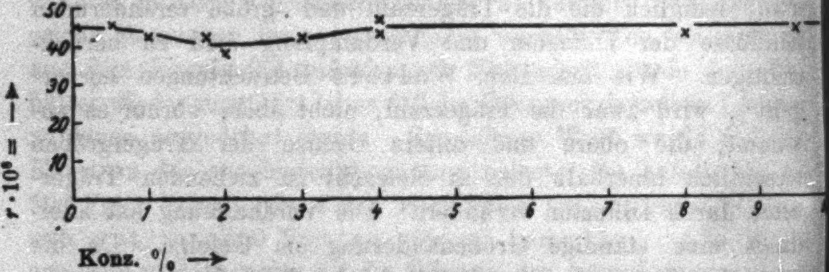


Fig. 11. (Mit Berücksichtigung der Verdampfung.)

dafür, daß tatsächlich kleinere positive Träger auftreten. Von 4 prozentiger Konzentration an bleiben die anfänglichen Größen konstant.

Der Verlauf der oberen Trägergrößen zeigt Zunahme mit wachsender Konzentration bis zu einem Endwert. Der Mittelwert der gemessenen Beweglichkeiten der negativen Träger liegt bei 0,1 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, entspricht also Trägergrößen unterhalb der bei reinem Wasser vorhandenen oberen Grenze von $R = 40 \cdot 10^{-8}$ cm. Mit Berücksichtigung der Verdampfung sind die Trägergrößen in Fig. 12 wiedergegeben.

Bemerkenswerterweise haben die mittleren Radien einen Wert von $40 \cdot 10^{-8}$ cm, mit einer geringen Zunahme, bei wachsender Konzentration. Die Fig. 12 zeigt wiederum bei 1—2 prozentiger Konzentration ein Maximum der Beweglichkeit, das bei Berücksichtigung der Verdampfung fast verschwindet. Es ist aber zu bedenken, daß der Einfluß der Verdampfung eine etwa vorhandene geringe Änderung der ursprünglichen Größenverteilung deutlicher hervortreten lassen muß, weil kleinere Größen bedeutend schneller verdampfen und damit schnellerem Wachsen ihrer Wanderungsgeschwindigkeit ausgesetzt sind als größere. Dieselbe Überlegung bezieht sich auch auf die mit dem Netzkondensator gemachten Messungen in Figg. 10 u. 11. Das Vorhandensein von Kontaktpotentialdifferenzen wurde mit einem α-Strahlenpräparat festgestellt. Es ergab sich eine konstante Aufladung von + 0,2 Volt des zum Elektrometer führenden Netzes gegenüber dem Platinnetz, bei dessen Berücksichtigung die gemessenen positiven Beweglichkeiten etwas größer ausfallen würden. Die dadurch verursachte Änderung der gemessenen Werte ist so gering, daß sie außer Betracht bleiben kann.

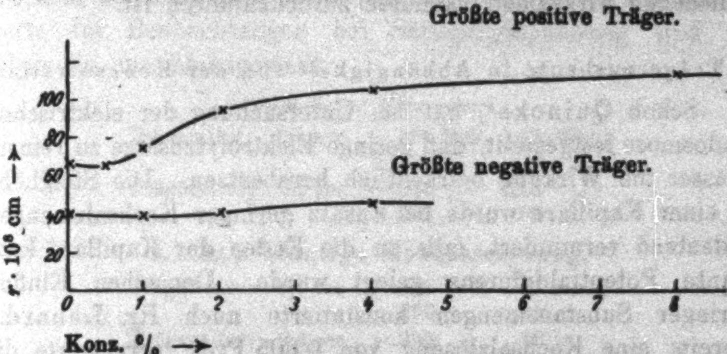


Fig. 12. (Mit Berücksichtigung der Verdampfung.)

Die oben ermittelten Trägerbereiche weichen deutlich ab von den beim Sprüher ermittelten Größen und den von Hrn. Aselmann gemessenen Werten. Der Wert von $\frac{0{,}1 \text{ cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ stimmt nahe überein mit demjenigen Hrn. Aselmanns von $8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Die den größten positiven Trägern zukommenden Beweglichkeiten betrugen bei offenem Sprüher $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ und bei Strahlfall $1{,}5 \cdot 10^{-2} \frac{\mathrm{cm/sec}}{\mathrm{Volt/cm}}$. Der Unterschied ist also unerheblich. Dagegen gibt Hr. Aselmann als kleinste Beweglichkeit der natriumhaltigen Träger $8 \cdot 10^{-5} \frac{\mathrm{cm/sec}}{\mathrm{Volt/cm}}$ an. Wir erklärten das Auftreten solcher Größen durch Bildung von Natriumtröpfchen, welche teilweise durch Anlagerung Ladung aufgenommen hatten. Die größten negativen Träger haben bei offenem Sprüher Radien von 10^{-2}, beim Strahl von $5 \cdot 10^{-2}$ und nach Hrn. Aselmann $2 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{cm/sec}}{\mathrm{Volt/cm}}$. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied vorhanden, der auf die verschiedenen wirksamen Einflüsse zurückzuführen ist.

c) Trägerausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration.

Schon Quincke¹) hat bei Untersuchung der elektrischen Endosmose festgestellt, daß geringe Elektrolytzusätze zu reinem Wasser die Wirkung beträchtlich herabsetzen. Die Steighöhe in einer Kapillare wurde bei Zusatz geringer Kochsalzmengen bedeutend vermindert, falls an die Enden der Kapillare konstante Potentialdifferenz gelegt wurde. Denselben Einfluß geringer Substanzmengen konstatierte auch Hr. Lenard.²) Bereits eine Kochsalzlösung von 0,005 Proz. verringerte die Aufladung des Wassers bei Strahlfall auf den 14. Teil des bei reinem Wasser gemessenen; ähnliches fanden Hr. Kähler und Hr. Aselmann. Auch Hr. Coehn³) untersuchte den Einfluß verschiedener Salze und Säuren, indem die Luftladung bei Sprudeleffekt gemessen wurde. Die trägerhaltige Luft wurde gegen ein mit dem Elektrometer verbundenes Platinblech geführt, so daß hier allerdings nur der Überschuß der einen Trägerart zur Messung gelangte. Es zeigte sich allgemein mit wachsender Konzentration Abnahme der Luftladung bis zur Umkehr des Vorzeichens, was bei Säuren bei geringeren Konzentrationen erreicht wurde als bei Salzen. Dasselbe stellte auch Quincke fest.

---

1) **G. Quincke**, Pogg. Ann. 113. S. 513. 1861.
2) **P. Lenard**, a. a. O. 1892.
3) **A. Coehn** u. **H. Mozer**, a. a. O. 1914.

Die oben behandelten Messungen an Kochsalzlösungen ermöglichen, die Trägerausbeuten bei beliebigen Konzentrationen genauer festzulegen. Es ist dabei allerdings festzuhalten, daß die gefundenen Werte nur für die gewählten Erzeugungsbedingungen gelten, welche ihrerseits erheblichen Einfluß auf die Ausbeute haben.

Das Trägeralter betrug im Mittel 0,3 bis 0,5 sec. Da möglichst die im Augenblick der Entstehung vorhandenen Trägermengen bestimmt werden sollen, ist die Kenntnis der die Trägerzahlen vermindernden Einflüsse der Diffusion und Rekombination wichtig. Zu ihrer Abschätzung wurden die bei Verdoppelung des Trägeralters noch vorhandenen Aufladungen mit dem bei einfachem Alter (0,4 sec) verglichen. Die Mittelwerte der Beobachtungen bei Sättigungsspannung sind im folgenden zusammengestellt.

1. **Reines Wasser:**

Trägeralter:	**0,4 sec**	**– 200 Volt**	**292 Skalt.**
		+ 200 „	**9 „**
Trägeralter:	**0,8 sec**	**– 200 „**	**198 „**
		+ 200 „	**10 „**

2. **0,01 prozentige Kochsalzlösung.**

Trägeralter:	**0,4 sec**	**– 200 Volt**	**68 Skalt.**
		+ 200 „	**12 „**
Trägeralter:	**0,8 sec**	**– 200 „**	**60 „**
		+ 200 „	**18 „**

Die negativen Trägermengen nehmen bedeutend infolge Diffusion ab; dagegen ist die positive Aufladung auffallend konstant. Die Rekombination kommt also nicht merklich in Betracht.1)

Bei Berücksichtigung der Diffusion, die nach obigem leicht möglich ist, ergibt sich der in Fig. 15 2) wiedergegebene relative Gang der erzeugten Trägermengen mit der Konzentration. Reines Wasser gab eine negative Ladung von 320 Skalt., entsprechend 540 Skalt. zur Zeit $t = 0$. Bei einer Konzentration von 0,005 Proz. sinkt also die negative Trägermenge auf den 5,4ten Teil derjenigen bei reinem Wasser. Bei 0,1 prozentiger Konzentration beträgt die negative Aufladung

---

1) Die scheinbare Zunahme der positiven Aufladung ist auf Abnahme der Kapazität des Systems, bedingt durch Änderung der experimentellen Anordnung, zurückzuführen.

2) Vgl. S. 528.

noch 0,028 Proz. derjenigen reinen Wassers, bei 1 prozentiger Lösung nähert sich die Ausbeute an beiden Trägerarten einem Endwert, der sich bei steigender Konzentration nur noch wenig ändert. Die Umkehrkonzentration liegt bei rund 2 prozentiger Lösung, weil infolge der geringen Auffallgeschwindigkeit wenig kleinste Träger gebildet werden. Bei einer Konzentration von 5—6 Proz. erreicht die positive Trägerausbeute einen Maximalwert.

d) Sind die wasserfallelektrisch erzeugten Träger einfach oder mehrfach geladen?

Bei der bisher durchgeführten Größenermittlung wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Träger der Wasserfallelektrizität mit je einem Elementarquant beladen seien.

Die Frage, ob einfache oder mehrfache Ladung bei allen oder bei einem Teil der Träger, vielleicht von einer bestimmten Größe an vorliegt, ist in die beiden Fragen zu zerlegen, 1. ob schon primär mehrfach geladene Träger vorhanden sind und 2. ob nachträgliche Mehrfachaufladung durch Zusammenlagerung gleichartig geladener Träger möglich ist?

Die erste Frage wird annähernd zu beantworten sein, wenn die elektrische Oberflächendichte der Belegung der Doppelschicht ermittelt worden ist. Dies ist schätzungsweise aus den ermittelten Ausbeuten, wie auch aus anderen Anhaltspunkten möglich. Die eingehende Überlegung hierzu[1]) gibt verneinende Antwort.

Die zweite Frage ist nach einer von Hrn. **Millikan** durchgeführten Überlegung nach Maßgabe der lebendigen Kraft zu beantworten, mit welcher die beiden in molekularer Wärmebewegung befindlichen geladenen Träger sich nähern können. Übertrifft die lebendige Kraft die potentielle Energie der Abstoßung, so kann der Abstoßung entgegen Vereinigung stattfinden. Es ist bei der absoluten Temperatur T die lebendige Kraft $= \frac{T}{5 \cdot 10^{15}}$ Erg, bei der $n$fachen Ladung der größeren auftretenden Träger vom Radius r die potentielle Energie $= \frac{n e^2}{r}$. Somit müßte, wenn $n = 1$ sein soll, $r \leqq 4 \cdot 10^{-6}$ cm sein. Dieser Bedingung genügen aber die größten geladenen Träger der Wasserfallelektrizität. Somit könnte mehrfache Ladung sekundär

---

1) s. d. Diss.

noch angenommen werden, wenn auch nur in sehr geringem Maße; denn sogar die Rekombination macht sich, wie oben nachgewiesen, äußerst wenig geltend.

IV. Untersuchung von gelbem Blutlaugensalz.

Im Anschluß an die Untersuchung von Kochsalzlösung wurde mit derselben Versuchsordnung unter gleichen Bedingungen der Erzeugung und Messung die durch verschiedene konzentrierte Lösungen von gelbem Blutlaugensalz erzeugten Träger untersucht. Die negativen Träger reichten bis nahezu Molekulargröße herab, die größten zeigten sich nicht merklich verschieden von den entsprechenden positiven. Bei höheren Konzentrationen traten ständig Schwankungen der Elektrometerladung auf, so daß von 15 prozentiger Lösung an Messungen unmöglich wurden. Der Verlauf der größten positiven Träger läßt mit steigender Konzentration ein Anwachsen bis zu einem Endwert mit einem Radius von $125 \cdot 10^{-8}$ cm erkennen. Die Messung der kleinsten positiven Träger im Netzkondensator war weniger durch Schwankungserscheinungen beeinträchtigt, was darauf hindeutet, daß letztere durch in ihrer Menge schwankende große Träger verursacht sind. Auffällig ist, daß innerhalb eines Bereichs von 0 bis 2 prozentiger Konzentration größere Wanderungsgeschwindigkeiten vorhanden sind als bei höheren Konzentrationen, und daß ihr Maximum

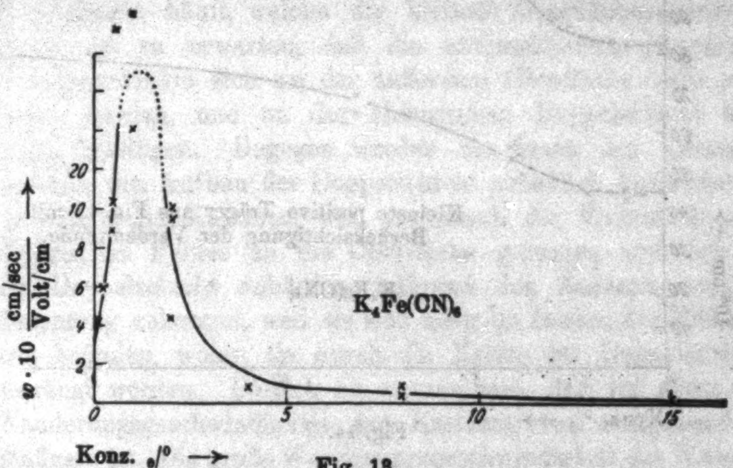


Fig. 18.

bei 1 prozentiger Lösung liegt, entsprechend dem bei Kochsalzlösungen gefundenen Maximalwert bei 2 prozentiger Konzentration (Fig. 13). Allerdings scheint obiges Maximum bei Berücksichtigung der Verdampfung fast zu verschwinden, wie Fig. 14 zeigt; dennoch deutet der bei der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit deutlich vorhandene Maximalwert auf eine wirklich vorhandene geringere, minimale, positive Trägergröße bei der betreffenden Konzentration hin. Mit wachsender Konzentration erfolgt Zunahme der Trägergrößen bis zu Radien von $80 \cdot 10^{-8}$ cm.

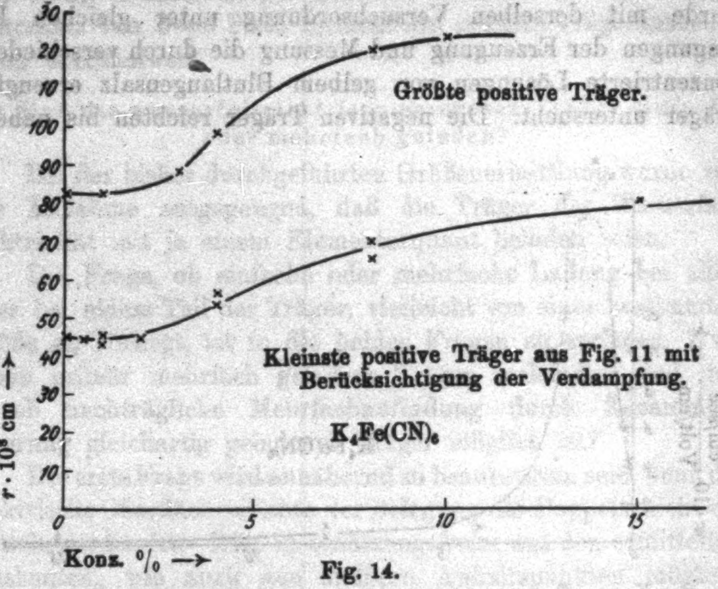


Fig. 14.

V. Über die Oberflächenbeschaffenheit der Salzlösungen.

a) Kochsalzlösungen.

Von der bekannten Anschauung über den Sitz der Doppelschicht ausgehend, entwickelte Hr. Lenard nähere Vorstellungen über die molekulare und elektrische Konstitution der Doppelschicht im Zusammenhang mit Überlegungen über die in der Oberflächenschicht wirksamen, auf die Lösungsmittel- und komplexen Lösungsmoleküle nach dem Innern der Flüssigkeit gerichteten Molekularkräfte.

Bei wäßrigen Salzlösungen werden die Vorstellungen wesentlich komplizierter. Auf Grund vielfacher Experimentaluntersuchungen ergab sich eine weitgehende Beeinflussung der Doppelschicht sowohl hinsichtlich ihrer elektrischen Ausbildung wie auch der molekularen Verteilung der Belegungen durch die Ionen der dissoziierten Moleküle des gelösten Stoffes. Nach Hrn. Lenard ergibt sich ungefähr folgendes anschauliche Bild über die Verteilung der Ladungen innerhalb der Doppelschicht.[1]) Gemäß der von Quincke gefundenen Tatsache, daß an der äußersten Oberfläche einer Flüssigkeit sich stets diejenige Molekülsorte häuft, welche die kleinste Oberflächenspannung ergibt, ist zu erwarten, daß die undissoziierten komplexen Lösungsmoleküle sich an der äußersten Oberfläche nicht aufhalten werden, und an der elektrischen Doppelschicht sich wenig beteiligen. Dagegen werden die Ionen der Lösungsmoleküle den Aufbau der Doppelschicht erheblich beeinflussen, vor allem die Kationen, weil sie durch die Richtkräfte des elektrischen Feldes an die Oberfläche gelangen und sich in der Doppelschicht anhäufen, während den Anionen weniger Bedeutung zukommt, weil sie sich mehr im Innern der Flüssigkeit befinden, wohin sie durch die Kräfte der Doppelschicht gedrängt werden. Danach ist anzunehmen, daß vor allem die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen von maßgebendem Einflusse ist. Die große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions ist bedeutend wirksamer als die der langsamen Ionen der Salzlösungen; doch auch sie zeigen deutliche Beziehungen ihrer Beweglichkeit und ihrer elektrischen Wirksamkeit in der Doppelschicht. Ferner war eine Beeinflussung der räumlichen Abgrenzung der Doppelschicht durch die Ionen des gelösten Stoffes zu erwarten.

Bereits in Hrn. Aselmanns Ergebnissen finden sich Stützen für obige Vorstellungen. Die negativen Träger waren in ihrer Mehrzahl deutlich kleiner als die positiven.[2]) Die größten negativen Träger entsprachen ungefähr den bei reinem Wasser gefundenen Grenzen, die positiven Träger dagegen waren vielfach größer und hatten Durchmesser bis zu $180 \cdot 10^{-8}$ cm und mehr. Die oben mitgeteilten eingehenden Untersuchungen von Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration in Verbindung mit Beobachtungen über den Na-Gehalt der Träger ermöglichen nun eine Verfeinerung der Vorstellungen über die Oberflächenbeschaffenheit von Kochsalzlösungen.

---

[1]) P. Lenard, Probl. kompl. Mol.; auch Ann. d. Phys. 47. S. 505. 1915.

[2]) E. Aselmann, a. a. O.

Es fragt sich zunächst, wie die oben dargestellte schnelle Abnahme der Trägerausbeuten mit wachsender Konzentration

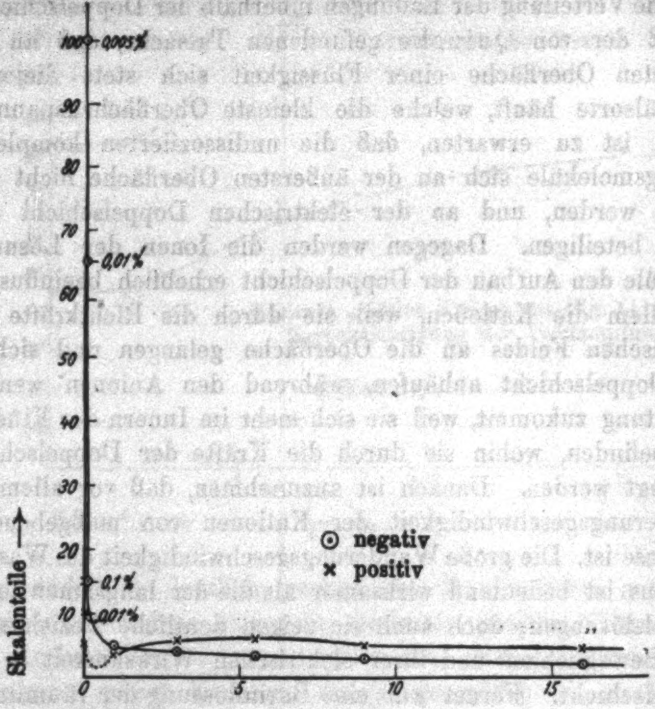


Fig. 15.

(Fig. 15) im Rahmen unserer Vorstellungen zu erklären ist. Es ist offenbar anzunehmen, daß eine weitgehende Neutralisation des elektrischen Feldes der Doppelschicht durch die in ihren Bereich eindringenden Kationen eintreten wird und infolge Verschwindens freier negativer Ladungen an der Oberfläche die Trägerausbeute, wie beobachtet, abnimmt. Geringe Konzentrationen von 0,1 Proz. genügen bereits, um die entwickelte negative Trägermenge auf weniger als $^1/_{30}$ der bei reinem Wasser erzeugten Ladung herabzusetzen. Die Neutralisation nimmt, wie Fig. 15 zeigt, bis zu 1 prozentiger Konzentration zu und bleibt dann konstant. Daß infolgedessen auch die positive Trägerausbeute zunächst, solange reichliche Neutralisation möglich ist, abnimmt, wie es die Kurven zeigen, ist dadurch ohne weiteres verständlich. Von 0,1 prozentiger Lösung an aufwärts macht sich keine Abnahme der Ladung geltend, vielmehr nimmt entsprechend der Zunahme der Ionenkonzentration die Ausbeute an positiven Trägern zu und erreicht bei 5 bis 6 prozentiger Konzentration einen Höchstwert. Das geringe Sinken der positiven Ausbeuten bei höheren Konzentrationen ist vielleicht mit abnehmender Dissoziation, außerdem auch mit der zunehmenden Zähigkeit der Flüssigkeit, wodurch die Abreißwirkung erschwert wird, in Zusammenhang zu bringen.

Wie oben erläutert, gibt die Kenntnis der kleinen und größten ursprünglich erzeugten Träger die Möglichkeit, die Tiefenerstreckung beider Belegungen der Doppelschicht zu ermitteln. Zunächst ist anzunehmen, daß die zu oberst gelegene Belegung der Lösung entsprechend den bei reinem Wasser vorliegenden Bedingungen negativ geladen ist. Die Ermittlung der Trägergrößen ergibt stets sehr kleine negative Träger bis nahe zu einfachen Molekülgrößen. Die Tiefenerstreckung der negativen Belegung beträgt bei reinem Wasser $80 \cdot 10^{-8}$ cm in Übereinstimmung mit Hrn. Walter.[1] Es fragt sich, ob diese Grenze auch bei Kochsalzlösungen erhalten bleibt. Der in Fig. 10—12 dargestellte Verlauf der Trägergrößen mit wachsender Konzentration zeigt bei 1—2 prozentiger Konzentration eine Abnahme der Größen kleinster positiver und größter negativer Träger, wenn auch die mit Berücksichtigung der Verdampfung ermittelte anfängliche Trägergröße die Abnahme der Größen weniger deutlich hervortreten läßt. Es läßt sich daraus schließen, daß bei 1—2 prozentiger Konzentration die negative Ladung bis zu einer Tiefe von $70 \cdot 10^{-8}$ cm reichen wird. Bei höheren Konzentrationen treten in Fig. 12 wieder größere Träger auf. Ebenso verhält sich Blutlaugensalzlösung (Fig. 14). Die Trägergrößen erreichen Werte von $80 \cdot 10^{-8}$ cm Radius. Es ist das nicht ohne weiteres erklärbar. Es ist vielleicht möglich, daß der undissoziierte

---

[1] F. **Walter**, a. a. O.

Anteil der Lösungsmoleküle an der Verschiebung der Tiefenerstreckung beteiligt ist.

Die Dicke der gesamten Doppelschicht läßt sich mittels der Trägergrößen ebenfalls festlegen. Aus Kurven in Figg. 11 und 12 ist ersichtlich, daß sich die größten negativen Träger mit den kleinsten positiven nahe berühren. Von einer Tiefe von 80 bzw. $70 \cdot 10^{-8}$ cm an beginnt die positive Belegung der Doppelschicht und reicht bei schwach konzentrierten Lösungen bis zu $140 \cdot 10^{-8}$ cm, wie schon Hr. Lenard auf Grund von Hrn. Aselmanns Messungen geschlossen hatte, bei höheren Konzentrationen bis zu $220 \cdot 10^{-8}$ cm, wie aus Kurve in Fig. 12 hervorgeht.

b) Über die Oberflächenbeschaffenheit von Blutlaugensalzlösungen.

Der in Fig. 13 wiedergegebene Verlauf der Beweglichkeiten zeigt an, daß bei 1-prozentiger Lösung kleinere positive Träger vorhanden sind als bei höherer Konzentration. Mit Berücksichtigung der Verdampfung ergibt sich die Kurve in Fig. 14. Die Tiefengrenze der negativen Belegung liegt bei 1-prozentiger Lösung demnach unterhalb $80 \cdot 10^{-8}$ cm, nämlich bei rund $70 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Lage des Maximums in Fig. 13 bei 1prozentiger Konzentration steht ganz im Einklang mit Hrn. Lenards Vorstellung, wonach die durch die Wanderungsgeschwindigkeit (reziprok) bemessene Größenabmessung vor allem für das Eindringen der Kationen in die negative Belegung maßgebend ist. Da die Beweglichkeit des K-Ions das $^3/_2$fache von derjenigen des Na-Ions beträgt, so ist das Auftreten kleinerer Größen schon bei 1prozentiger Konzentration statt bei 2 Proz. wie bei Kochsalzlösung verständlich. Das Auftreten größerer Träger bei höheren Konzentrationen wurde oben schon erwähnt. Möglich, daß auch hier der undissoziierte Anteil des Blutlaugensalzes die Tiefenerstreckung beeinflußt. Die gesamte Dicke der Doppelschicht läßt sich bei kleinen Konzentrationen zu ungefähr $160 \cdot 10^{-8}$ cm angeben und nähert sich bei höheren Konzentrationen $250 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das experimentelle Ergebnis mehrerer im Vorliegenden zitierter Arbeiten, daß verschiedenste Trägererzeugungsweisen,

einschließlich der wasserfallelektrischen Trägerbildung, vorzugsweise bestimmte Gruppen von Trägergrößen entstehen lassen, wird im Falle der Wasserfallelektrizität widerlegt. Vielmehr wird einwandfrei nachgewiesen, daß die Träger der Wasserfallelektrizität sich nicht in einzelne Größengruppen einordnen lassen, sondern sich gleichmäßig und lückenlos über ein Intervall, dessen Grenzen durch Messung der größten und kleinsten vorkommenden Träger festgelegt werden, verteilen. Auch das sonstige an der zitierten Stelle angegebene Auftreten abgestufter Trägergrößen bei anderen Trägererzeugungsvorgängen wird hierdurch mindestens höchst zweifelhaft.

2. Die Erzeugung positiver Träger bei reinem Wasser wird näher untersucht. Abweichend von den Ergebnissen der Herren Kähler, Aselmann und Coehn ergibt sich, daß bei beliebiger Erzeugungsweise, bei Sprühen, Sprudeln und Auffallen von Tropfen auf ein Hindernis, positive Trägerbildung stattfindet, weitaus am meisten bei Sprühen (Mengenverhältnis pos. : neg. = 2 : 3), in geringem Maße bei Auffall- und Sprudeleffekt (rund 1 : 15).[1]

Die Erklärung für das Auftreten positiver Träger ist vor allem in der mechanischen Wirkung des Abreißprozesses in Verbindung mit der Geschwindigkeit der Ausbildung der Doppelschicht zu suchen. Nach Abtrennung der zu äußerst gelegenen negativen Belegung werden aus der momentan an die Oberfläche gelangten positiven Belegung der Doppelschicht Tröpfchen mit positiver Ladung entfernt. Die erzeugte positive Trägermenge ist um so größer, je intensiver der Abreißprozeß erfolgt. Daraus erklärt sich das unterschiedliche Mengenverhältnis beider Trägerarten bei verschiedenen Erzeugungsweisen. Auch die übrigen experimentellen Daten, besonders die erzeugten Größenbereiche stehen mit obiger Auffassung in gutem Einklang.[2]

Daneben ist nicht zu bezweifeln, daß die negativen Träger im Moment der Abtrennung auf die in Zersetzung begriffene

---

[1] Dazu Anmerkung 2, S. 512.

[2] Andererseits bietet obige Auffassung die Möglichkeit, durch Untersuchung der in geringerer Menge auftretenden Trägermengen bei reinen dielektrischen Flüssigkeiten näheres zu erfahren über die Bildungsgeschwindigkeit der Doppelschichten.

Wasseroberfläche influenzierend wirken und so positive Trägerbildung verursachen können. Doch lassen die experimentellen Ergebnisse sich nicht in zwangloser Weise mit der Annahme vereinen, daß die positiven Träger reinen Wassers allein oder auch vorwiegend durch Influenzwirkung entstünden.

3. Die durch Kochsalzlösung verschiedener Konzentrationen erzeugten Träger wurden untersucht und ihre Größenbereiche in Abhängigkeit von der Konzentration mittels radialem und Netzkondensator festgelegt.

4. Die Beobachtung der Natriumreaktion in der Bunsenflamme wird bei Konzentrationen oberhalb 0,2 Proz. infolge Ablagerung von unelektrischen oder nur sekundär geladenen, natriumhaltigen Tröpfchen an der Elektrode sehr erschwert. Besonders störend wirken solche bei Trägererzeugung durch Sprühen, weniger bei Auffalleffekt. Das Aselmannsche Ergebnis, daß hauptsächlich die positiven Träger natriumhaltig seien, weniger die negativen, wird nachgeprüft und verbessert. Die Beobachtungen zeigten folgendes: Bei schwachen Konzentrationen (0,01—0,2 Proz.) war zwar weniger Natriumgehalt bei negativer Aufladung des Auffangedrahtes als bei positiver vorhanden, war aber immerhin noch in erheblichem Maße vorhanden. Stärker konzentrierte Lösungen, oberhalb 0,2 Proz., ergaben keinen Unterschied hinsichtlich Dauer und Intensität der Flammenfärbung. Der Na-Gehalt der positiven Träger entspricht der Erwartung, daß ihre Ladung größtenteils von den durch die Doppelschicht des Wassers an die Oberfläche gezogenen Na-Ionen herrührt. Der Na-Gehalt der negativen Träger läßt sich durch das Auftreten undissoziierter Kochsalzmoleküle in der äußersten Oberfläche, besonders der konzentrierten Lösungen, erklären. Diese Auffassung ist vereinbar mit der Annahme, daß die undissoziierten NaCl-Moleküle weniger komplex sind als die Ionen.

5. Die Frage, ob die Träger der Wasserfallelektrizität einfache oder mehrfache Ladung tragen, wird auf Grund der Beobachtungen näher untersucht und mit Wahrscheinlichkeit dahin entschieden, daß im allgemeinen nur mit einem Elementarquant beladene Träger erzeugt werden.

6. Auf Grund von Hrn. Lenards Auffassung über die Ausbildung der Doppelschicht lassen die Ergebnisse der Träger-

messungen sich zu Schlüssen auf die räumlichen Abmessungen in der Oberflächenschicht von Kochsalzlösungen verwerten. Die räumliche Erstreckung der Doppelschicht wird für beliebige Konzentrationen festgelegt. Es bestätigt sich, daß den Na-Ionen erhebliche Bedeutung bei dem Aufbau der Doppelschicht zukommt. Insbesondere folgt aus der Tatsache, daß positive Träger unterhalb einer Größe von $R = 35—40 \cdot 10^{-8}$ cm nicht vorhanden sind, der Schluß, daß die Na-Ionenkonzentration der Doppelschicht erst in solcher Tiefe beginnt. Ferner geht aus den Beobachtungen des Na-Gehaltes der Träger und der weitgehenden Neutralisation der negativen Belegung der Doppelschicht hervor, daß auch die äußerste Oberfläche innerhalb einer Schichtdecke bis zu $70 \cdot 10^{-8}$ cm Na-haltig ist.

7. Die wasserfallelektrische Untersuchung von Blutlaugensalzlösungen ergibt ähnliche Trägergrößen wie Kochsalzlösungen. Einige Unterschiede lassen sich durch die verschiedene, den Wanderungsgeschwindigkeiten entsprechende Größe der Na- und K-Ionen erklären. Die genauere Größenermittlung der Träger von Blutlaugensalzlösungen zeigte sich außerordentlich erschwert, weil Schwankungen der bei konstanten Erzeugungsbedingungen entwickelten Trägermengen sich störend bemerkbar machten.

Für die Oberfläche von Blutlaugensalzlösung lassen sich in Parallele zu derjenigen von Kochsalzlösung einige Anhaltspunkte gewinnen. Die räumliche Erstreckung der Doppelschicht läßt sich annähernd festlegen.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. **Lenard** und Hrn. Prof. Dr. **Becker** im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Für das stets erwiesene, fördernde Interesse möchte ich beiden Herren meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.
November 1924.

(Eingegangen 14. Januar 1925.)

5. *Rechnung mit Polsystemen; Kristallgruppen und Kristalldynamik;*

von E. Waelsch.

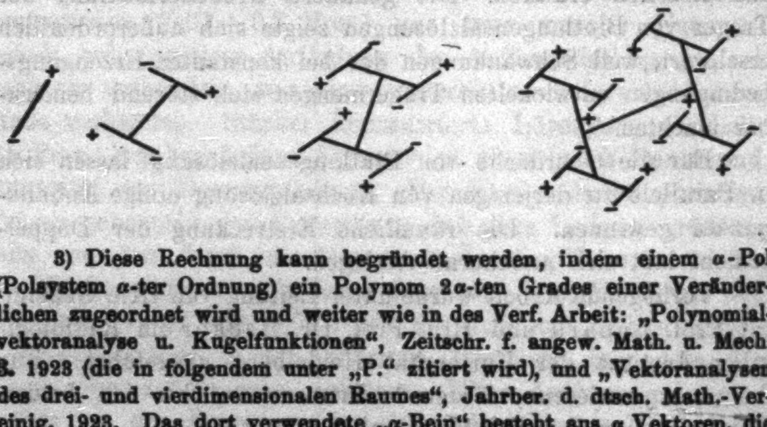
(Hierzu Tafel VIII.)

Maxwells *Polsystem α-ter Ordnung* besteht aus α Punkten einer Kugelfläche1); zu ihm gehört nach **Maxwell** ein *singulärer Punkt α*-ter Ordnung, der aus *Dipolen* besteht.2) Die folgende *Rechnung mit Polsystemen*3) ist daher auch eine Rechnung mit singulären Punkten: Zwei Polsysteme gleicher Ord-

---

1) Vgl. Elektr. u. Magnet. I. Kap. IX.

2) Im folgenden sind singuläre Punkte 1. bis 4. Ordnung gezeichnet:



3) Diese Rechnung kann begründet werden, indem einem α-Pol (Polsystem α-ter Ordnung) ein Polynom 2α-ten Grades einer Veränderlichen zugeordnet wird und weiter wie in des Verf. Arbeit: „Polynomialvektoranalyse u. Kugelfunktionen", Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3. 1923 (die in folgendem unter „P." zitiert wird), und „Vektoranalysen des drei- und vierdimensionalen Raumes", Jahrber. d. dtsch. Math.-Vereinig. 1923. Das dort verwendete „α-Bein" besteht aus α Vektoren, die von O nach den Polen des Polsystems α-ter Ordnung gehen; an Stelle der dortigen „Vielbeinrechnung" tritt hier die Rechnung mit Polsystemen.

An Stelle des Polsystems α-ter Ordnung kann auch das Punktsystem gesetzt werden, welches aus dem Polsystem entsteht, indem jeder seiner α Pole mit einer positiven Zahl multipliziert wird (d. h. wenn er auf derselben Geraden durch O bleibend, seinen Abstand von O ändert), wenn nur das Produkt dieser Zahlen gleich 1 ist. Ebenso bleibt der singuläre Punkt sich äquivalent, wenn „Achsen" und „Moment" sich nicht verändern.

nung können addiert werden und aus zwei Polystemen kann eine Anzahl von Produkten gebildet werden, die wieder Polsysteme sind.

Die *Tensorgrößen der Kristallphysik* können dann durch Polsysteme oder singuläre Punkte bestimmt und mit Hilfe dieser Rechnung berechnet werden, und zwar alles in gegenüber Drehstreckungen invarianter Weise, d. h. gegenüber Drehungen um den Anfangspunkt O und gegenüber Änderungen der Längeneinheit. Es geschieht dies beispielsweise im folgenden für sämtliche Ausdrücke der Energien, die W. Voigt in seinem Lehrbuche der Kristallphysik betrachtet und für das kubische Potential¹) bei der Kristallelastizität.²) Es ergibt sich eine *Synthese der Tensorgrößen* aus Polsystemen oder aus *singulären Punkten*, oder letzten Endes *aus Dipolen*.

Aber auch nach anderen Richtungen ist diese Darstellung von Tensorgrößen von Bedeutung:

Helmholtz hat die potentielle Energie eines *isotropen* Mediums in eine *Normalform* gebracht, zu dem Zwecke, denjenigen Teil der Energie, der allein von der Dilatation des Volumelements herrührt³), zu trennen von demjenigen Teil, der allein von dessen Gestaltsveränderung abhängt. Dies ist eine prinzipielle Darstellung einer sehr speziellen Tensorgröße, welche durch die obige Synthese auf beliebige Tensorgrößen verallgemeinert wird, indem diese Größen in invarianter Weise in Teile zerlegt werden, die von Verbindungen invarianter Polsysteme der Erreger abhängen.

Ferner braucht die Energie nicht erst nach *Kugelfunktionen* niedrigster Ordnung entwickelt zu werden, einer Forderung Voigts entsprechend⁴), oder nach aus Kugelfunktionen abgeleiteten Größen, weil dies hier schon im Ansatz geschieht.

---

1) Vgl. W. Voigt, „Über eine anscheinend notwendige Erweiterung der Elastizitätstheorie", Wied. Ann. 52. S. 536 u. C. Somigliana, „Sul potent. elast.", Ann. di mat. 3. t. VII. p. 192.

2) Vgl. E. Waelsch, „Über mehrfache Vektoren und ihre Produkte sowie deren Anwendung in der Elastizitätstheorie", Wien. Monatshefte f. Math. u. Phys. 17. 1906 u. Compt. rend., „Extens. de l'algèbre vect. etc." (1906).

3) Vgl. Vorlesungen II. S. 120 u. E. Waelsch, a. a. O.

4) Vgl. insbesondere „Lehrb. d. Kristallphys." S. 121.

Analoges gilt nicht nur bei dem Skalar Energie sondern auch bei allen anderen Tensorgrößen.

Die Polsysteme werden in *polare* und *axiale* eingeteilt und dann nach den 32 kristallographischen Gruppen klassifiziert. Hierauf werden die Energien bei den einzelnen Erscheinungen am Kristall für die besonderen Symmetrien hergestellt. Es ergibt sich, welches *Minimum physikalischer Symmetrien die geometrische Symmetrie bestimmt*, also gewissermaßen eine Umkehrung des F. Neumannschen kristallographischen Grundgesetzes.

Die drei Teile, in welche M. Born[1] die innere *Energie des Kristallgitters* zerlegt, werden unter Verwendung des Bornschen Ansatzes und Gedankengangs neu dargestellt und ebenfalls in invarianter Weise weiter zerlegt, so daß sich zehn Teile der Energie ergeben. Diese sind strukturell verschiedene *Verbindungen der 7 die Energie des Gitters bestimmenden Polsysteme und der 3* anschaulich verschiedenen *Teile der erregenden Verzerrung:* der Gestaltsveränderung, der Rotation und der Dilatation des Volumelements. Zum Schlusse werden die besonderen Fälle der einfachen Dehnung, der Doppelscherung[2] und der *Zentralkräfte* behandelt.

§ 1. Rechnung mit Polsystemen oder singulären Punkten.

1. Die Vektoren und Kugelflächen des folgenden haben den Punkt O zum Anfangs- bzw. Mittelpunkt. Der Vektor $\mathfrak{x}$ hat den Punkt oder Pol $\mathfrak{x}$ zum Endpunkt.

Mit $\mathfrak{A}$ werde das *Polsystem*, der *Vielpol*, *α-ter Ordnung* oder der *α-Pol* bezeichnet, der aus α Punkten oder Polen der Kugelfläche vom Radius a besteht. Ein solcher α-Pol hat $2\alpha + 1$ Konstante, die seiner α Pole auf der Kugelfläche und deren Radius a.

Der α-Pol $\mathfrak{A}$ soll gleich gesetzt werden jedem anderen, der aus ihm entsteht, indem eine gerade Anzahl seiner Pole durch ihre diametralen ersetzt werden. Geschieht dies mit einer ungeraden Anzahl der Pole von $\mathfrak{A}$, so entsteht $-\mathfrak{A}$.

Ein Punkt $\mathfrak{x}$ ist ein 1-Pol, ein Skalar ein 0-Pol.

---

[1] Siehe M. Born, „Dynamik der Kristallgitter", Leipzig, Teubner, 1915 u. Enz. d. math. Wissensch. 5. Heft 4.

[2] Vgl. H. Helmholtz, a. a. O., S. 47.

Der Pol $\mathfrak{x}$ α-mal genommen ist ein α-Pol, der als *„α-facher Pol“* bezeichnet werden soll.

Vektoren und Skalare werden bekanntlich in *axiale* und *polare* unterschieden, je nachdem sie bei Inversion an O das Zeichen ändern oder nicht; dies kann und muß auch bei Vielpolen geschehen. Z. B. sind Vielpole, die aus lauter *polaren 1-Polen* bestehen, axial oder polar, je nachdem sie gerader oder ungerader Ordnung sind. Oder: ein 3-Pol ist axial, wenn er aus 2 polaren und 1 axialen oder aus 3 axialen Teilpolen besteht.

2. a) Zwei α-Pole können addiert werden, d. h. zu den beiden α-Polen $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ gehört ein dritter, so daß gesetzt werden kann:

$$\mathfrak{A} + \mathfrak{A}' = \mathfrak{A}''. \tag{1}$$

b) Aus dem α-Pol $\mathfrak{A}$ und dem β-Pol $\mathfrak{B}$, der aus β Polen der Kugelfläche vom Radius b besteht, läßt sich eine Anzahl von Vielpolen bilden, welche *„Produkte“* von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ genannt und bezeichnet werden sollen mit

$$\mathfrak{A} ;_{\varkappa} \mathfrak{B}, \text{ gelesen „}\mathfrak{A} \text{ in } \varkappa\,\mathfrak{B}\text{“},$$

wobei $\varkappa$ eine nicht negative ganze Zahl ist, die höchstens gleich ist der kleineren der Zahlen α, β. Dieses Produkt *ist ein $(\alpha + \beta - \varkappa)$-Pol.*

So hat man für die beiden 1-Pole $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ die Produkte

$$\mathfrak{a} ;_0 \mathfrak{b}, \quad \mathfrak{a} ;_1 \mathfrak{b}, \quad \mathfrak{a} ;_2 \mathfrak{b}.$$

Hierbei ist der 1-Pol $\mathfrak{a} ;_1 \mathfrak{b} = \mathfrak{a} \times \mathfrak{b}$ gleich dem vektorischen Produkt der beiden Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$

der Skalar $\mathfrak{a} ;_2 \mathfrak{b} = 2\mathfrak{a} . \mathfrak{b}$ gleich ihrem doppelten gewöhnlichen skalaren Produkt,

der 2-Pol $\mathfrak{a} ;_0 \mathfrak{b}$ besteht aus den beiden Polen, welche auf den Trägern der Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ liegen und auf der Kugelfläche vom Radius $\sqrt{ab}$.

Es soll gesetzt werden $\mathfrak{A} ;_0 \mathfrak{B} = \mathfrak{A}\mathfrak{B}$. Ferner: $\mathfrak{A} ;_0 \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^2$, $\mathfrak{A}^2 ;_0 \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^3$ usw.

Ferner soll der *Skalar* $\mathfrak{A} ;_{2\alpha} \mathfrak{A}'$, wo $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ zwei α-Pole sind (es ist hier $\alpha + \beta - \varkappa = \alpha + \alpha - 2\alpha = 0$), auch *„Vollprodukt“* der beiden α-Pole genannt und kürzer mit $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}'$ bezeichnet werden. Es ist dann für 1-Pole: $\mathfrak{a} ;_2 \mathfrak{a}' = \mathfrak{a} \cdot \mathfrak{a}' = 2\mathfrak{a} . \mathfrak{a}'$, das

Vollprodukt der 1-Pole also gleich ihrem doppelten skalaren Produkt.[1])

Aber auch die Produkte $\mathfrak{A} ;_{2\alpha} \mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A} ;_{2\beta} \mathfrak{B}$ sollen *„Vollprodukte in bezug auf* $\mathfrak{A}$ *bzw.* $\mathfrak{B}$“ genannt und das eine sowie auch das andere mit $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}$ bezeichnet werden.

c) Es gelten die Regeln:

$$\mathfrak{B} ;_{\varkappa} \mathfrak{A} = \pm \mathfrak{A} ;_{\varkappa} \mathfrak{B} \tag{2}$$

je nachdem $\varkappa$ gerade oder ungerade;

$$\mathfrak{A} ;_{\varkappa} \mathfrak{A} = 0, \tag{3}$$

wenn $\varkappa$ ungerade.

Ist c eine Konstante, so ist:

$$(c\,\mathfrak{A}) ;_{\varkappa} \mathfrak{B} = \mathfrak{A} ;_{\varkappa} (c\,\mathfrak{B}) = c\,(\mathfrak{A} ;_{\varkappa} \mathfrak{B}). \tag{4}$$

Ist $\gamma \gtreqless \alpha + \beta$, so ist:

$$(\mathfrak{C} \cdot \mathfrak{A}) \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{C} \cdot (\mathfrak{A}\mathfrak{B}). \tag{5}$$

d) Ist $\mathfrak{A}$ ein beliebiger α-Pol, so ist

$$X^{\alpha} = \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{x}^{\alpha} \tag{6}$$

die allgemeine Kugelfunktion X^{α} der Koordinaten des Punktes $\mathfrak{x}$ mit $2\alpha + 1$ Konstanten[2]), denen von $\mathfrak{A}$.

---

1) Dieses Produkt $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}'$ wird, obzwar es ein Skalar ist, nicht als „skalares“ Produkt der beiden Vielpole $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}'$ bezeichnet; denn dann wäre dieses skalare Produkt $\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{a}'$ zweier 1-Pole gleich ihrem doppelten, gewöhnlich „skalar“ genannten Produkt.

2) Das ist die Form α-ter Ordnung der Koordinaten x, y, z, welche der Differentialgleichung $\partial^2/\partial x^2 + \ldots = 0$ genügt. Maxwell hat a. a. O. diese Funktion definiert als:

$$X^{\alpha} = c\,r^{2\alpha+1} \frac{\partial}{\partial h_1} \frac{\partial}{\partial h_2} \cdots \frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} \frac{1}{r}, \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

wo h_{σ} die Richtungen nach den Polen eines α-Pols sind. Die obige Definition von X^{α} vermeidet den Durchgang durch das irrationale $1/r$.

Wird in $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{x}^{\alpha}$ der α-fache Pol $\mathfrak{x}^{\alpha}$ durch andere Vielpole ersetzt, so ergibt sich eine aus der Kugelfunktion „abgeleitete Kugelfunktion“ oder eine „Polare“ derselben, z. B.:

$$\mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B}\,\mathfrak{x}^{\gamma}) = (5) = (\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}) \cdot \mathfrak{x}^{\gamma}, \quad \mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B}\,\mathfrak{C}),$$

wobei $\alpha = \beta + \gamma$; oder $\mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B}\,\mathfrak{C}\,\mathfrak{D})$ mit $\alpha = \beta + \gamma + \delta$ usw.

Zur besseren Durchsichtigkeit der bei den angeführten Produktbildungen verwendeten Verknüpfungen verhilft vielleicht die *Fiktion, als ob* ein Pol zwei „*Valenzen*“, besser „*Quasi*valenzen“ hätte, und demnach ein α-Pol 2α Valenzen. In dem Produkte $\mathfrak{A} \underset{\varkappa}{:} \mathfrak{B}$ binden sich dann $\varkappa$ Valenzen des 2α-*valenten* α-Pols $\mathfrak{A}$ mit $\varkappa$ Valenzen des 2β-*valenten* β-Pols $\mathfrak{B}$, so daß das Produkt $\mathfrak{A} \underset{\varkappa}{:} \mathfrak{B}$ noch $2\alpha + 2\beta - 2\varkappa = 2(\alpha + \beta - \varkappa)$ Valenzen behält, und ihm ein $(\alpha + \beta - \varkappa)$-Pol zugewiesen wird. In den Vollprodukten $\mathfrak{A} \underset{2\alpha}{:} \mathfrak{A}'$, $\mathfrak{A} \underset{2\alpha}{:} \mathfrak{B}$, $\mathfrak{A} \underset{2\beta}{:} \mathfrak{B}$ sind bzw. die 2α Valenzen der beiden α-Pole $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}'$, wie die von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ abgesättigt. Die obige Regel: $(\mathfrak{C}\cdot\mathfrak{A})\cdot\mathfrak{B} = \mathfrak{C}\cdot(\mathfrak{A}\,\mathfrak{B})$ läßt sich wie folgt aussprechen: Werden 2α Valenzen des 2γ-valenten $\mathfrak{C}$ durch $\mathfrak{A}$ abgesättigt, und von den übrigbleibenden 2β durch $\mathfrak{B}$, so ergibt sich dasselbe, wie wenn $\mathfrak{C}$ sich mit den $2\alpha + 2\beta$ Valenzen des $(\alpha + \beta)$-Pols $\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}$ absättigt.

§ 2. Synthese von Tensorgrößen der Kontinuumstheorie.

3. Zunächst sollen einige einfache Beispiele behandelt werden.

a) Die *kinetische Energie eines Kreisels* ist ein in der momentanen Rotation $\mathfrak{r}$ quadratischer Skalar. Daher werden zunächst die möglichen, in $\mathfrak{r}$ quadratischen Produkte:

$$\mathfrak{r} \underset{2}{:} \mathfrak{r} = \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r},\ \mathfrak{r} \underset{0}{:} \mathfrak{r} = \mathfrak{r}^2$$

gebildet. Diesen werden der „Trägheitsnullpol oder -skalar“ θ bzw. „Trägheitszweipol“ $\mathfrak{z}$ gegenübergestellt, mit welchen sie sich zu den Vollprodukten, den Teilen $\mathfrak{r} \underset{2}{:} \mathfrak{r}\,\theta = \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\,\theta$ bzw. $\mathfrak{r}^2\cdot\mathfrak{z}$ der kinetischen Energie absättigen, die schließlich ist: $\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\,\theta + \mathfrak{r}^2\cdot\mathfrak{z}$. Die Trägheit des Kreisels ist demnach gegeben durch θ, $\mathfrak{z}$, deren 6 Konstanten die des Tensortripels der Trägheit sind.

Ist $\mathfrak{z} = 0$, so liegt ein Kugelkreisel vor; daher gibt $\mathfrak{z}$ die Abweichung von diesem. Ist $\mathfrak{z}$ ein zweifacher Pol $= \mathfrak{a}^2$, so ist der Kreisel zweiachsig mit der Hauptachse $\mathfrak{a}$.[1])

b) Eine *Affinität* weist einem 1-Pol $\mathfrak{x}$ einen 1-Pol $\mathfrak{x}'$ linear zu. Um sie aufzubauen, werden die möglichen Produkte von $\mathfrak{x}$ mit Polsystemen gebildet, welche Produkte wieder 1-Pole sind, das sind: $\mathfrak{x} \underset{0}{:} \theta = \mathfrak{x}\,\theta$, $\mathfrak{x} \underset{1}{:} \mathfrak{r}$, $\mathfrak{x} \underset{2}{:} \mathfrak{z} = \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z}$. Dann ist die Affinität gegeben durch die Gleichung:

$$\mathfrak{x}' = \mathfrak{x}\,\theta + \mathfrak{x} \underset{1}{:} \mathfrak{r} + \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z}. \tag{7}$$

Sie besitzt die 9 Konstanten von θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$.

---

1) Vgl. **E. Waelsch**, „Zweibein und Kreisel“, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1925.

Die infinitesimale Verzerrung $\mathfrak{B}$ ist demnach gegeben durch die Gleichung:

$$(8)\qquad \mathfrak{u} = \mathfrak{a} + \mathfrak{x}\theta + \mathfrak{x} \underset{1}{;} \mathfrak{r} + \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z},$$

wo $\mathfrak{u}$ der Verzerrungsvektor ist, $\mathfrak{a}$ der Vektor der *Translation.* Es läßt sich zeigen, daß die „*bestimmenden* Polsysteme der Verzerrung“: θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ jedes voll, bzw. die durch $\mathfrak{B}$ hervorgerufene *Dilatation, Rotation, Gestaltsveränderung* des Volumelements bestimmen.[1]

Ist die Verzerrung eine einfache *Dehnung* längs des Einheitsvektors $\mathfrak{e}$ und der der Dilatation τ, so ist

$$\mathfrak{u} = \tfrac{1}{2}\tau\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{e}\mathfrak{e} = {}^{2)} = \tfrac{1}{3}\tau\mathfrak{x} + \tfrac{1}{2}\tau\mathfrak{x}\,.\,\mathfrak{e}^2.$$

Demnach ist für diese Dehnung:

$$\theta = \tfrac{1}{3}\tau, \quad \mathfrak{z} = \tfrac{1}{2}\tau\mathfrak{e}^2.$$

Für eine *Doppelscherung* ist $\theta = 0$, und es sind die Richtungen von O nach den Polen von $\mathfrak{z}$ aufeinander senkrecht. Demnach kann

---

[1] Denn es ist zunächst aus (7) der Skalar (Fußnote 2, S. 553)

$$\mathfrak{x}'\cdot\mathfrak{y} = \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{y}\theta + [\mathfrak{x} \underset{1}{;} \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{y} =]\,\mathfrak{y} \underset{1}{;} \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{r} + [\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{y} =]\,\mathfrak{x}\mathfrak{y}\cdot\mathfrak{z}\,.$$

Wird hier $\mathfrak{x}$ mit $\mathfrak{y}$ vertauscht und addiert, so fällt wegen $\mathfrak{y} \underset{1}{;} \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{r} = -\mathfrak{x} \underset{1}{;} \mathfrak{y}\cdot\mathfrak{r}$ das Glied mit $\mathfrak{r}$ aus. Daher gibt $\mathfrak{x}'_s = \mathfrak{x}\theta + \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z}$ den symmetrischen Teil $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{r}$ die Rotation von $\mathfrak{B}$. Der 2-Pol $\mathfrak{z}$ besteht ferner aus den Polen $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$, so daß, wenn $\mathfrak{z} = \mathfrak{p}\mathfrak{q}$, $\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{p} = \mathfrak{q}\,.\,\mathfrak{q} = P$, $\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{q} = Q$ gesetzt wird, da („P.“ [14]) $\mathfrak{x}\cdot(\mathfrak{p}\mathfrak{q}) = \tfrac{1}{2}\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{x}\mathfrak{q} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{x}\mathfrak{p} - \tfrac{2}{3}Q\mathfrak{x}$, gilt:

$$\mathfrak{x}'_s = \tfrac{1}{2}\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{x}\mathfrak{q} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{x}\mathfrak{p} + (\theta - \tfrac{2}{3}Q)\mathfrak{x}.$$

Ist dann $\mathfrak{x} = \mathfrak{p} \underset{1}{;} \mathfrak{q}$, $\mathfrak{p} \pm \mathfrak{q}$, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}\mathfrak{x}'_s = \mathfrak{p} \underset{1}{;} \mathfrak{q}\,[\sigma_1 = \theta - \tfrac{2}{3}Q], (\mathfrak{p} \pm \mathfrak{q})\theta + (\mathfrak{p} \pm \mathfrak{q})\cdot(\mathfrak{p}\mathfrak{q})\\ = (\mathfrak{p} \pm \mathfrak{q})[\sigma_{2,3} = \theta + \tfrac{1}{3}Q \pm P].\end{aligned}$$

Die Vektoren $\mathfrak{p} \underset{1}{;} \mathfrak{q}$, $\mathfrak{p} \pm \mathfrak{q}$ multiplizieren sich demnach bei $\mathfrak{S}$ nur mit $\sigma_{1,2,3}$, liegen daher auf den Hauptachsen, und die zugehörigen Hauptdilatationen sind $\sigma_{1,2,3}$. Die durch $\mathfrak{S}$ bewirkte Dilatation des Volumelements ist aber bekanntlich $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, also $= \theta$, so viel wie für die Teilverzerrung $\eta' = \theta\mathfrak{x}$ von $\mathfrak{S}$. Durch $\mathfrak{r}$, θ ist folglich die durch die Verzerrung $\mathfrak{B}$ hervorgerufene Rotation bzw. Dilatation des Volumelements voll gegeben, durch den 2-Pol $\mathfrak{z}$ daher allein dessen Gestaltsveränderung.

[2] Es ist (vgl. „P.“ a. a. O., Formel [14]):

$$(\mathfrak{a}\mathfrak{b})\cdot\mathfrak{c} = \mathfrak{a}\,.\,\mathfrak{c}\mathfrak{b} + \mathfrak{b}\,.\,\mathfrak{c}\mathfrak{a} - \tfrac{2}{3}\mathfrak{a}\,.\,\mathfrak{b}\mathfrak{c};$$

daher:

$$\mathfrak{x}\cdot(\mathfrak{i}\mathfrak{j}) = \mathfrak{x}\,.\,\mathfrak{i}\mathfrak{j} + \mathfrak{x}\,.\,\mathfrak{j}\mathfrak{i} - \tfrac{2}{3}[\mathfrak{i}\,.\,\mathfrak{j} = 0]\mathfrak{x}$$

und

$$\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{e}\mathfrak{e} = \mathfrak{e}^2\cdot\mathfrak{x} + \tfrac{2}{3}[\mathfrak{e}\,.\,\mathfrak{e} = 1]\mathfrak{x}.$$

gesetzt werden, wenn $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ drei paarweise aufeinander senkrechte Einheitsvektoren sind: $\mathfrak{z} = \varrho\,\mathfrak{i}\,\mathfrak{j}$ und

$$\mathfrak{u} = \varrho\,\mathfrak{x}\cdot(\mathfrak{i}\,\mathfrak{j}) = {}^{1)} = \varrho(\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{i}\,\mathfrak{j} + \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{j}\,\mathfrak{i})\cdot{}^{2)}.$$

Ein *Tensor zweiter Stufe* ist sowie die aus ihm abgeleitete Affinität auch durch θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ bestimmt; für einen solchen symmetrischen Tensor ist $\mathfrak{r} = 0$.

Um hierzu ein physikalisches Beispiel zu geben: Ist der symmetrische Tensor zweiter Stufe jener der *Dielektrizitätskonstanten*, so liegt, wie sich zeigen läßt, der 2-Pol $\mathfrak{z}$ auf den primären, der 2-Pol $2\theta\,\mathfrak{z} + \mathfrak{z} \mathbin{;_2} \mathfrak{z}$ auf den sekundären optischen Achsen, der 3-Pol $\mathfrak{z} \mathbin{;_1} (\mathfrak{z} \mathbin{;_2} \mathfrak{z})$ auf den Hauptachsen.

c) Die *21-konstantige*, *elastische*, potentielle *Energie* eines Kristalls in der *Kontinuumstheorie* ist quadratisch in der rotationsfreien infinitesimalen Verzerrung, die nach b) durch θ, $\mathfrak{z}$ bestimmt ist. Um sie zu finden, werden die in θ und $\mathfrak{z}$ möglichen quadratischen Verbindungen: θ^2, $\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}$, $\theta\,\mathfrak{z}$, $\mathfrak{z} \mathbin{;_2} \mathfrak{z}$, $\mathfrak{z}^2$ gebildet und die Vollprodukte dieser mit den „elastischen Polsystemen“, welche die Kristallelastizität bestimmen, nämlich die 0-Pole σ, σ', 2-Pole $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{Z}'$, den 4-Pol $\mathfrak{B}$, die zusammen die $2\cdot 1 + 2\cdot 5 + 9 = 21$-Konstanten haben.

Die Energie ist dann:

$$\theta^2\sigma + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}\,\sigma' + \theta\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{Z} + (\mathfrak{z} \mathbin{;_2} \mathfrak{z})\cdot\mathfrak{Z}' + \mathfrak{z}^2\cdot\mathfrak{B}. \tag{9}$$

Von diesen *5 Teilen* rührt der 1. allein von der Volumdilatation her, der 2., 4., 5. allein von der Gestaltsveränderung, der 3. von beiden.

Für ein isotropes Medium verschwinden $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{Z}'$, $\mathfrak{B}$ und die Energie wird zu $\theta^2\sigma + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}\,\sigma'$; sie erscheint demnach zerlegt in zwei Teile, die nur von der Dilatation bzw. der Gestaltsveränderung des Volumelements abhängen, welches der Helmholtzschen *Normalform* entspricht. Hierbei sind σ, σ' die beiden Elastizitätskonstanten.

Im Falle der *Isotropieachse*, die den Vektor $\mathfrak{a}$ enthält, sind $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{Z}'$, $\mathfrak{B}$ mehrfache Pole: $\lambda\,\mathfrak{a}$, $\lambda'\,\mathfrak{a}^2$, $\mu\,\mathfrak{a}^4$ und die Energie wird nach (9) zu:

$$\theta^2\sigma + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}\,\sigma' + \lambda\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{a}^2 + \lambda'(\mathfrak{z} \mathbin{;_2} \mathfrak{z})\cdot\mathfrak{a}^2 + \mu\,\mathfrak{z}^2\cdot\mathfrak{a}^4,$$

---

1) Vgl. Fußnote 2, S. 540.

2) Demnach ist, wenn $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{x}$ die Koordinaten ξ, η, ζ bzw. x, y, z haben: $\xi = \varrho\,y$, $\eta = \varrho\,x$, $\zeta = 0$, weshalb (vgl. Helmholtz, a. a. O.) diese Verzerrung eine Doppelscherung ist.

wo jetzt (vgl. Art. 2, d)):

$$\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{a}^2, \quad (\mathfrak{z} \underset{2}{;} \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{a}^2, \quad \mathfrak{z}^2 \cdot \mathfrak{a}^4$$

Kugelfunktionen von $\mathfrak{a}$ oder aus solchen abgeleitet sind.[1])

Bei einfacher Dehnung ist im allgemeinen Falle (vgl. b))

$$\theta = \tfrac{1}{3}\tau, \quad \mathfrak{z} = \tfrac{1}{2}\tau\,\mathfrak{e}^2, \quad \mathfrak{z} \underset{2}{;} \mathfrak{z} = {}^{2)} = \tfrac{1}{6}\tau^2\mathfrak{e}^2, \quad \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} = {}^{2)} = \tfrac{2}{3}\tau^2,$$

so daß hier die Energie wird zu:

$$\tau^2\{\tfrac{1}{9}\sigma + \tfrac{2}{3}\sigma' + \tfrac{1}{6}\mathfrak{e}^2 \cdot [\mathfrak{S} = \mathfrak{Z} + \mathfrak{Z}'] + \tfrac{1}{4}\mathfrak{e}^4 \cdot \mathfrak{B}\},$$

worin $\mathfrak{e}^2 \cdot \mathfrak{S}$, $\mathfrak{e}^4 \cdot \mathfrak{B}$ Kugelfunktionen 2. bzw. 4. Ordnung von $\mathfrak{e}$, Kugel*flächen*funktionen, sind.

d) Der Teil des *kubischen elastischen Potentials*, der dritten Grades in der Verzerrung ist, und der 56 Konstanten besitzt, wird gefunden, indem (vgl. c)) aus θ, $\mathfrak{z}$ zunächst die möglichen Produkte dritten Grades gebildet werden. Diese sind aus θ oder aus θ und aus $\mathfrak{z}$ gebildet[3]):

$$\theta^3, \ \theta^2\mathfrak{z}, \ \theta\mathfrak{z}^2, \ \theta\mathfrak{h}, \ \theta g_2,$$

und aus $\mathfrak{z}$ allein gebildet:

$$\mathfrak{z}^3, \ \mathfrak{z}^2 \underset{1}{;} \mathfrak{z}, \ \mathfrak{z}^2 \underset{2}{;} \mathfrak{z}, \ \mathfrak{z}^2 \underset{3}{;} \mathfrak{z}, \ \mathfrak{z}^2 \cdot \mathfrak{z}; \quad \mathfrak{h}\mathfrak{z}, \ \mathfrak{h} \underset{1}{;} \mathfrak{z}, \ \mathfrak{h} \underset{2}{;} \mathfrak{z}, \ \mathfrak{h} \underset{3}{;} \mathfrak{z}, \ g_3, \ g_2\mathfrak{z}.$$

Nun gelten die Relationen[4]):

$$\mathfrak{z}^2 \underset{1}{;} \mathfrak{z} = 0, \ \mathfrak{z}^2 \underset{2}{;} \mathfrak{z} = \tfrac{10}{7}\mathfrak{h}\mathfrak{z}, \ \mathfrak{z}^2 \underset{3}{;} \mathfrak{z} = \tfrac{6}{7}\mathfrak{t}, \ \mathfrak{z}^2 \cdot \mathfrak{z} = \tfrac{12}{35} g_2\mathfrak{z}, \ \mathfrak{h} \underset{2}{;} \mathfrak{z} = \tfrac{1}{12} g_2\mathfrak{z},$$
$$\mathfrak{h} \underset{3}{;} \mathfrak{z} = 0.$$

Die *linear unabhängigen* Produkte dritten Grades in θ, $\mathfrak{z}$ sind daher:

$$\theta^3, \ \theta^2\mathfrak{z}, \ \theta\mathfrak{z}^2, \ \theta\mathfrak{h}, \ \theta g_2; \ \mathfrak{z}^3, \ \mathfrak{t}, \ g_2\mathfrak{z}, \ \mathfrak{h}\mathfrak{z}, \ g_3.$$

Diesen werden Vielpole entsprechend gleicher Ordnung gegenübergestellt, und die Vollprodukte gegenüberstehender Vielpole addiert, wodurch sich der fragliche Teil des kubischen Potientals ergibt als

$$\theta^3\mu + \theta g_2\mu' + g_3\mu'' + \theta^2\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{Z} + \theta\mathfrak{z}\mathfrak{h} \cdot \mathfrak{Z}' + g_2\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{Z}'' + \mathfrak{t} \cdot \mathfrak{D} + \theta^2\mathfrak{z}^2 \cdot \mathfrak{B} + \mathfrak{z}^3 \cdot \mathfrak{S}.$$

---

[1] E. Beltrami hat (vgl. „Note fisicomat.“, Rend. mat. di Palermo t. 3. p. 74 u. C. Somigliana, „Sul potenziale elastico“, Ann. di mat. (3) VII. S. 129) in diesem Falle der Isotropieachse diese Energie in 5 Teile zerlegt, welche lineare Verbindungen der obigen 5 Teile sind.

[2] Nach „P.“, Formel (17), (15) ist, da $\mathfrak{e} \cdot \mathfrak{e} = 2$:

$$\mathfrak{e}^2 \underset{2}{;} \mathfrak{e}^2 = \tfrac{2}{3}\mathfrak{e}^2, \ \mathfrak{e}^2 \cdot \mathfrak{e}^2 = \tfrac{8}{3}.$$

[3] Es soll im folgenden der Kürze wegen (und in Übereinstimmung mit der binären Invariantentheorie, vgl. auch E. Waelsch, „Zweibein und Kreisel“) gesetzt werden:

$$\mathfrak{z} \underset{2}{;} \mathfrak{z} = 2\mathfrak{h}, \quad \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} = 2g_2, \quad (\mathfrak{z} \underset{2}{;} \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{z} = 2\mathfrak{h} \cdot \mathfrak{z} = 3g_3, \quad \mathfrak{z} \underset{1}{;} \mathfrak{h} = \tfrac{1}{2}\mathfrak{t}.$$

[4] Wie sich mit Hilfe der Darstellung der Produkte durch Derivate („P.“ Art. 3) zeigen läßt.

Hier haben die 0-Pole μ, die 2-Pole $\mathfrak{Z}$, der 3-Pol $\mathfrak{D}$, der 4-Pol $\mathfrak{B}$ und der 6-Pol $\mathfrak{S}$ die 56 Konstanten.

Die ersten 3 Glieder geben das kubische elastische Potential für ein *isotropes* elastisches Medium, die 3., 6., 7. und 9. Glieder hängen nur von der Gestaltsveränderung ab.

4. Nach diesen Beispielen sollen systematisch *Skalare* aufgebaut werden, *die in Skalaren, Vektoren* (d. s. Tensoren 0. und 1. Stufe) *und Tensoren zweiter Stufe* $\mathfrak{T}_2$ *linear bzw. quadratisch sind.* Es soll bezeichnet werden: Ein Skalar, der linear ist in zwei Tensoren mit S_{ik}, wo i, k die Stufen 0, 1, 2 der beiden Tensoren angeben, und der Skalar, der quadratisch ist in einem solchen Tensor mit S_i^2.

Der in dem Skalar σ und dem Vektor $\mathfrak{x}$ lineare Skalar ist $S_{01} = \sigma \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{a}$, da $\sigma \mathfrak{x}$ das einzige mögliche Produkt von σ und $\mathfrak{x}$ ist. Diesem wird ein Vektor $\mathfrak{a}$ gegenübergestellt.

Der Skalar S_{11}, der linear ist in den zwei Vektoren $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ ergibt sich, indem die möglichen Produkte: $\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y}$, $\mathfrak{x} \underset{i}{;} \mathfrak{y}$, $\mathfrak{x}\mathfrak{y}$ dieser Vektoren gebildet und ihnen die Vielpole θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ entsprechend gleicher Ordnung gegenübergestellt werden. Es ist dann:

$$S_{11} = \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y}\, \theta + (\mathfrak{x} \underset{i}{;} \mathfrak{y}) \cdot \mathfrak{r} + (\mathfrak{x}\mathfrak{y}) \cdot \mathfrak{z} \tag{10}$$

und S_{11} hängt, wie es sein muß, von 9 Konstanten ab, nämlich von denen der θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$. S_{11} wird symmetrisch in $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, wenn $\mathfrak{r} = 0$. S_{11} wird antisymmetrisch, wenn $\theta = 0$, $\mathfrak{z} = 0$ (vgl. Art. 3, b)).

Für S_{02}, S_{12} und S_{22} sei τ ein Skalar, $\mathfrak{x}$ ein Vektor und $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_2'$ seien zwei Tensoren zweiter Stufe, die bzw. durch die Polsysteme θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ und θ', $\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{z}'$ nach obigen bestimmt erscheinen. Dann werden die möglichen Produkte von τ und $\mathfrak{x}$ mit θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ und von θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ mit θ', $\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{z}'$ gebildet, und es ist, geordnet nach der Ordnung der Vielpole, wo jetzt der obere Index die Ordnung des Vielpoles anzeigt:

$$S_{02} = \tau \theta\, \mathfrak{p}^{(0)} + \tau \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{p}^{(1)} + \tau \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{p}^{(2)}, \tag{11}$$

$$\left\{ \begin{aligned} S_{12} = {} & \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{r}\, \mathfrak{A}^{(0)} + \theta \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{A}^{(1)} + (\mathfrak{x} \underset{i}{;} \mathfrak{r}) \cdot \mathfrak{B}^{(1)} + (\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{C}^{(1)} \\ & + (\mathfrak{x}\mathfrak{r}) \cdot \mathfrak{A}^{(2)} + (\mathfrak{x} \underset{i}{;} \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{B}^{(2)} + (\mathfrak{x}\mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{A}^{(3)}, \end{aligned} \right. \tag{12}$$

$$\left\{ \begin{aligned} S_{22} = {} & \theta \theta'\, \mathfrak{a}^{(0)} + \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r}'\, \mathfrak{b}^{(0)} + \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}'\, \mathfrak{c}^{(0)} + \theta \mathfrak{r}' \cdot \mathfrak{a}^{(1)} + \theta' \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{b}^{(1)} \\ & + (\mathfrak{r} \underset{i}{;} \mathfrak{r}') \cdot \mathfrak{c}^{(1)} + (\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{d}^{(1)} + (\mathfrak{r}' \cdot \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{e}^{(1)} + (\mathfrak{z} \underset{i}{;} \mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{f}^{(1)} \\ & + (\mathfrak{r}\mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{a}^{(3)} + (\mathfrak{r}'\mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{b}^{(3)} + (\mathfrak{z} \underset{i}{;} \mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{c}^{(3)} + (\mathfrak{z}\mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{a}^{(4)}. \end{aligned} \right. \tag{13}$$

Hier haben die Vielpole $\mathfrak{p}$ die 9, die Vielpole $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ zusammen die 27 und die $\mathfrak{a}$ bis $\mathfrak{f}$ die 81 Konstanten der allgemeinen Skalare $\mathcal{S}_{02}$ bzw. $\mathcal{S}_{12}$ und $\mathcal{S}_{22}$.[1])

Der Skalar $\mathcal{S}_2^2$, der quadratisch ist in $\mathfrak{T}_2$ ergibt sich aus $\mathcal{S}_{22}$ für $\theta' = \theta$, $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}' = \mathfrak{z}$ als

$$(14)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{S}_2^2 = {} & \theta^2 \mathfrak{a}^{(0)} + \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\,\mathfrak{b}^{(0)} + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}\,\mathfrak{c}^{(0)} + \theta\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{g}^{(1)} + (\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{h}^{(1)} + \theta\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{g}^{(2} \\ & + \mathfrak{r}^2\cdot\mathfrak{i}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{1}{;}\mathfrak{r})\cdot\mathfrak{g}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{2}{;}\mathfrak{z})\mathfrak{f}^{(2)} + \mathfrak{r}\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{d}^{(3)} + \mathfrak{z}^2\cdot\mathfrak{a}^{(4)}. \end{aligned}\right.$$

Sind insbesondere die $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2'$ symmetrisch, also $\mathfrak{r} = 0$, $\mathfrak{r}' = 0$, so werden die Skalare $\mathcal{S}_{02}$, $\mathcal{S}_{12}$, $\mathcal{S}_{22}$ bzw. zu

$$(15)\qquad \mathcal{S}_{02s} = \tau\,\theta\,\mathfrak{p}^{(0)} + \tau\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{p}^{(2)},$$

$$(16)\qquad \mathcal{S}_{12s} = \theta\,\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{A}^{(1)} + (\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{C}^{(1)} + (\mathfrak{x}\underset{1}{;}\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{B}^{(2)} + (\mathfrak{x}\,\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{A}^{(3)},$$

$$(17)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{S}_{2s2s} = {} & \theta\,\theta'\,\mathfrak{a}^{(0)} + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}'\,\mathfrak{i}^{(0)} + \theta\,\mathfrak{z}'\cdot\mathfrak{a}^{(2)} + \theta'\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{b}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{2}{;}\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{f}^{(1)} \\ & + (\mathfrak{z}\underset{2}{;}\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{f}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{1}{;}\mathfrak{z})'\cdot\mathfrak{c}^{(3)} + (\mathfrak{z}\,\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{a}^{(4)}. \end{aligned}\right.$$

Ist $\mathcal{S}_{2s}^2$ quadratisch in einem symmetrischen $\mathfrak{T}_2$ ($\mathfrak{r} = 0$), so folgt aus $\mathcal{S}_{2s2s}$:

$$(18)\qquad \mathcal{S}_{2s}^2 = \theta^2\,\mathfrak{a}^{(0)} + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}\,\mathfrak{c}^{(0)} + \theta\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{g}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{2}{;}\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{f}^{(2)} + \mathfrak{z}^2\cdot\mathfrak{a}^{(4)}.$$

Der in den allgemeinen $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_2'$ symmetrische Teil von $\mathcal{S}_{22}$ ergibt sich als $^1/_2\,(\mathcal{S}_{22} + \mathcal{S}_{22}')$, wo $\mathcal{S}_{22}'$ aus $\mathcal{S}_{22}$ durch Vertauschung von $\mathfrak{T}_2$ mit $\mathfrak{T}_2'$ entsteht. Hierbei kann der Faktor $^1/_2$ in die konstanten Vielpole des Skalars hineingenommen werden, z. B. kann das Glied $^1/_2\,(\theta\,\mathfrak{r}'\cdot\mathfrak{a}^{(1)} + \theta'\,\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{b}^{(1)})$ ersetzt werden durch $(\theta\,\mathfrak{r}' + \theta'\,\mathfrak{r})\cdot\mathfrak{p}^{(1)}$. Dieser Teil von $\mathcal{S}_{22}$ ist auch der in $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_2'$ symmetrische Skalar $\mathcal{S}_{22}^s$, so daß:

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{S}_{22}^s = {} & \theta\,\theta'\,\mathfrak{a}^{(0)} + \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}'\mathfrak{b}^{(0)} + \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}'\,\mathfrak{c}^{(0)} + (\theta\mathfrak{r}' + \theta'\mathfrak{r})\cdot\mathfrak{p}^{(1)} + (\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{z}' \\ & + \mathfrak{r}'\cdot\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{q}^{(1)} + (\theta\,\mathfrak{z}' + \theta'\,\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{p}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{1}{;}\mathfrak{r}' + \mathfrak{r}\underset{1}{;}\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{q}^{(2} \\ & + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{c}^{(2)} + (\mathfrak{z}\underset{2}{;}\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{f}^{(2)} + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{z}' + \mathfrak{r}'\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{r}^{(3)} + (\mathfrak{z}\,\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{a}^{(4)}. \end{aligned}\right.$$

Der in $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_2'$ antisymmetrische Teil $\mathcal{S}_{22}^a$ von $\mathcal{S}_{22}$, oder auch der in $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_2'$ antisymmetrische Skalar $\mathcal{S}_{22}^a$ ist $^1/_2(\mathcal{S}_{22} - \mathcal{S}_{22}')$; da $\mathfrak{r}\underset{1}{;}\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'\underset{1}{;}\mathfrak{r} = 2\mathfrak{r}\underset{1}{;}\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{z}\underset{\substack{1\\2}}{;}\mathfrak{z}' - \mathfrak{z}'\underset{\substack{1\\2}}{;}\mathfrak{z} = 2\mathfrak{z}\underset{\substack{1\\2}}{;}\mathfrak{z}'$, ist

---

[1]) Die sämtlichen Glieder in den letzten der angegebenen Zerlegungen der $\mathcal{S}_{i2}$ sind Polaren von Kugelfunktionen (vgl. Fußnote 2, S. 538).

$$(20)\quad\left\{\begin{aligned} S^a_{22} = {} & (\theta\,\mathfrak{r}' - \theta'\,\mathfrak{r})\cdot\mathfrak{m}^{(1)} + (\mathfrak{r}\,;\,\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{c}^{(1)} + (\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{z}' - \mathfrak{r}'\cdot\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{n}^{(1)} \\ & + (\mathfrak{z}\,;\,\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{f}^{(1)} + (\theta\,\mathfrak{z}' - \theta'\,\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{n}^{(2)} + (\mathfrak{z}\,;\,\mathfrak{r}' - \mathfrak{z}'\,;\,\mathfrak{r})\cdot\mathfrak{h}^{(2)} \\ & + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{z}' - \mathfrak{r}'\,\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{j}^{(3)} + (\mathfrak{z}\,;\,\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{c}^{(3)}.[1] \end{aligned}\right.$$

5. Die im vorstehenden behandelten Skalare ergeben sich bekanntlich in der Kontinuumstheorie bei den mannigfaltigsten Erscheinungen an Kristallen (S. W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik) als Dichten der freien Energien; etwa (15) bei mechanisch-thermischen, (16) bei piezoelektrischen Erscheinungen, (17) bei innerer Reibung, (18) bei Elastizität (s. oben Art. 3c)), ferner (14) bei der „allgemeinen" Elastizität.[2] Sie haben bzw. die 6, 18, 36, 21, 45 Konstanten der sie bestimmenden „Materialvielpole"; z. B. vertreten die Vielpole $\mathfrak{a}^{(0)}$ bis $\mathfrak{a}^{(4)}$ in (18) die 21 Elastizitätskonstanten des Kristalls.

Die Materialnullpole geben die Isotropie, die anderen die Abweichung von dieser. Z. B. in (18) den Fall der elastischen Isotropie (s. Art. 3c)). Für die „allgemeine" elastische Isotropie kommt nach (14) noch das Glied $\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\,\mathfrak{b}^{(0)}$ hinzu, welches dem „quasirigiden" Medium Lord Kelvins zugehört.

§ 3. Kristallsymmetrische Polsysteme.

6. Die Frage nach den *kristallsymmetrischen* axialen und polaren Polsystemen, d. h. die eine der 32 kristallographischen Gruppen von Drehungen und Spiegelungen gestatten oder einer Isotropie zugehören, ist durch die beigegebene Tafel für Polsysteme 0. bis 4. Ordnung gelöst.[3]

In dieser Tafel stehen in der ersten Zeile die Bezeichnungen α_a, α_p für den α-Pol, je nachdem er axial oder polar ist. In der ersten und zweiten Spalte steht die Nummer und das Symbol der kristallographischen Gruppe.[4] Das einem bestimmten Vielpol und einer bestimmten Gruppe entsprechende Rechteck enthält eine Darstellung jener Gestalt des Vielpols, welche diese Gruppe gestattet, dann, wenn diese Gestalt bei dem Vielpol das erstemal auftritt; bei weiterem Auftreten derselben Gestalt wird nur die Gruppenzahl in dem betreffenden Rechteck links wiederholt. Wenn der Vielpol die Gruppe nicht gestattet, ist das Rechteck leer gelassen. Sonst sind noch die Rechtecke gleichgestalteter Vielpole durch lange Gleichheitszeichen verbunden. Die Zahl in der rechten oberen Ecke ist die Konstantenzahl des betreffenden Vielpoles. Der Punkt O liegt in der Zeichenebene Π, in welche die xy-Ebene verlegt wird. Die positive x, y, z-Achse ist bzw. nach rechts, oben, vorn gerichtet. Es bedeuten: ●: den Punkt O, ○: Pole in Π, +: Pole in einer, ×: in einer anderen zu Π parallelen Ebene, $\bullet_\alpha$: einen α-fachen Pol auf der z-Achse.

---

[1] Diese Skalare S^s_{22}, S^a_{22} können auch gewonnen werden, indem aus θ, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{z}$ und θ', $\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{z}'$ die möglichen *symmetrischen* bzw. *antisymmetrischen* Verbindungen: $\theta\theta', \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}', \ldots\ \theta\mathfrak{r}' + \theta'\mathfrak{r}, \ldots$ bzw. $\theta\mathfrak{r}' - \theta'\mathfrak{r}, \ldots$ gebildet, ihnen konstante Vielpole gleicher Ordnung gegenübergestellt und die skalaren Produkte gegenüberstehender Vielpole addiert werden.

[2] Vgl. H. Witte, Ann. d. Phys. **26**. S. 235.

[3] Damit auch nach Art. 2d) die Frage nach den Kugelfunktionen bis 4. Ordnung, welche die kristallographischen Gruppen gestatten.

[4] Vgl. die an das Lehrb. d. Kristallphys. von W. Voigt angehängte 1. Tafel.

Die Vielpole der Tafel können auch durch zu ihnen gleiche ersetzt werden (s. Art. 1), aber auch durch entgegengesetzt gleiche, die aus ihnen entstehen, indem einer der Teilpole durch seinen diametralen ersetzt wird. So treten an Stelle zur z-Achse symmetrischer Teil-2-pole zu Π symmetrische Teil-2-pole und an Stelle des gleichseitigen Dreiecks von 9., 3_a drei aufeinander folgende Ecken eines regulären Sechsecks usw.

Man verifiziert die Richtigkeit der in der Tafel angegebenen Gestalten leicht, indem man zeigt, daß sie tatsächlich die betreffende Gruppe gestatten, wobei zu bemerken ist, daß bei 2_p, 3_a, 4_p angenommen werden kann, daß diese Vielpole je einen 1_a und sonst 1_p enthalten. Ferner ist zu bemerken, daß das Resultat einer Spiegelung eines 1_a an einer Ebene dasselbe ist wie das der Drehung von 1_a durch 180° um die zu der Ebene senkrechte Achse.

Daß sich aber gerade nur diese Gestalten für die betreffenden Gruppen ergeben, ist auch nicht schwer zu zeigen. Durch Rechnung kann dies in folgender Weise geschehen unter Zuhilfenahme der Bestimmung eines α-Pols durch ein Polynom 2α-ter Ordnung (s. „P.“) und der entsprechenden Darstellung von Drehungen und Spiegelungen:

Ein Pol $\mathfrak{x}$ ist (s. „P.“ Art. 4) gegeben durch das Trinom

$$\mathfrak{x} \equiv a_0 v^2 + 2 a_1 v + a_2.$$

Eine kristallographische Deckoperation ist gegeben durch das in v, u bilineare Polynom:

$$L \equiv (\gamma u + \delta) v - (\alpha u + \beta). \tag{21}$$

Sie ist Drehung bzw. Inversionsdrehung, je nachdem $\alpha\delta - \beta\gamma = \pm 1$. Durch sie übergeht $\mathfrak{x}$ in den Pol $\mathfrak{x}'$ mit dem Trinom[1]):

$$\mathfrak{x}' \equiv a_0 (\alpha v + \beta)^2 + 2 a_1 (\alpha v + \beta)(\gamma v + \delta) + a_2 (\gamma v + \delta)^2 \equiv \{\mathfrak{x} \cdot L^2\}_{u=v}. \tag{22}$$

---

1) Aus diesem Trinom ist ersichtlich, daß in (21) die sämtlichen Zeichen von α, β, γ, δ gleichzeitig geändert werden dürfen, ohne daß sich $\mathfrak{x}'$, also die Deckoperation, ändert. Vgl. hier und im folgenden F. Klein, „Ikosaeder“.

Für die Inversion C ist $\alpha = \delta = i$, $\beta = \gamma = 0$. Für eine reelle Drehung bzw. Inversionsdrehung gilt $\delta = \pm \tilde{\alpha}$, $\gamma = \mp \tilde{\beta}$ und, wenn ω der Drehwinkel und l, m, n die Richtcosinus der Drehachse sind[1]):

$$\alpha = \cos \omega/2 + i n \sin \omega/2, \quad - i \sin \omega/2 - n \cos \omega/2;$$

$$\beta = (l - i m) \sin \omega/2, \quad (i l + m) \cos \omega/2.$$

Daher ergibt sich die folgende Tabelle, worin noch M die Drehung ist, welche die Koordinatenachsen zyklisch vertauscht:

A_x^n	A_y^n	A_z^n	M	C	E_x	E_y	E_z	S_x	S_y	S_z
$\cos\frac{\pi}{n}$	$\cos\frac{\pi}{n}$	$\cos\frac{\pi}{n} + i\sin\frac{\pi}{n}$	$^1/_2(1+i)$	i	0	0	-1	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}\,(1+i)$
$\sin\frac{\pi}{n}$	$-i\sin\frac{\pi}{n}$	0	$^1/_2(1-i)$	0	i	1	0	$-i/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
$-\sin\frac{\pi}{n}$	$-i\sin\frac{\pi}{n}$	0	$^1/_2(-1-i)$	0	$-i$	1	0	$i/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
$\cos\frac{\pi}{n}$	$\cos\frac{\pi}{n}$	$\cos\frac{\pi}{n} - i\sin\frac{\pi}{n}$	$^1/_2(1-i)$	i	0	0	1	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}\,(-1+i)$

Der α-Pol mit dem Polynom (s. „P." Art. 5)[2]): $\mathfrak{a}^{(\alpha)} \neq a_\sigma v^{2n-\sigma}$ übergeht bei der Deckoperation in den α-Pol mit dem Polynom:

$$\mathfrak{a}'^{(\alpha)} \neq a_\sigma (\alpha v + \beta)^{2a-\sigma} (\gamma v + \delta)^\sigma = \{\mathfrak{a}^{(\alpha)} \cdot L^\alpha\}_{u=v}.$$

Für einen kristallsymmetrischen Vielpol ist für die einzelnen Deckoperationen der Gruppe, welche er gestattet: $\mathfrak{a}'^{(\alpha)} \equiv \mathfrak{a}^{(\alpha)}$. Um die Gestalten aller solcher Vielpole zu finden, ist diese Identität für alle die Gruppe bestimmenden Operationen zu bilden, worauf sich die besonderen Koeffizienten a_σ für die betreffende Gestalt und diese selbst ergeben.[1])

---

[1] Der Beweis für die Drehung kann (außerhalb der vorliegenden Methode) geführt werden unter Benutzung von Klein-Sommerfeld, „Kreisel", S. 21: Wird („P." [19]): $\mathfrak{x} \equiv (x + i y) v^2 + 2 i z v + (x - i y)$ gesetzt und $\mathfrak{x}' \equiv (X + i Y) v^2 + 2 i Z v + (X - i y)$, so ergibt sich nach obigem $\alpha = D = i C$, $\beta = A - i B$, $\gamma = - A - i B$, $\delta = D - i C$. Die Inversionsdrehung mit dem Winkel ω ist eine Drehung um $\omega + \pi$ mit nachfolgender C.

[2] Es wird hier wie im folgenden unter Benutzung von **Einstein's** abkürzender Bezeichnungsweise bei Summen, rechts über die gegenüber links hinzukommenden unteren und oberen Indizes summiert, was aber durch das besondere Gleichheitszeichen $\neq$ ausgedrückt werden soll, da die Indizes recht oft nicht ausgeschrieben werden. Das Zeichen $\equiv$ wird gesetzt, wenn die beiderseits stehenden Größen identisch sind.

Aus der Tafel ist auch ersichtlich, welche Gestalten eines 0- bis 4-Poles ohne Rücksicht auf ihre Lage zu den Achsen auftreten können. Z. B. für 3-Pole: beliebige; aus einem beliebigen 2-Pol bestehende, auf dessen einer Symmetrielinie oder Symmetrieebene der dritte Pol liegt; rechtwinkelige, für welche die von O nach den drei Polen gehenden Vektoren paarweise aufeinander senkrecht stehen; ein gleichseitiges Dreieck bildende, dessen Ebene auch durch O gehen kann.

7. Die Energie einer Erscheinung an Kristallen ist ein axialer Skalar und ebenso auch jeder ihrer Teile, in die sie nach Art. 5 zerlegt werden kann. Jeder solche Teil ist das volle Produkt eines Materialvielpoles des Kristalls und eines aus dem Erreger oder aus den Erregern abgeleiteten Vielpoles. Nun läßt sich zeigen, daß, wenn das Vollprodukt zweier Vielpole axial ist, diese Vielpole gleichartig, also beide axial oder beide polar sein müssen und umgekehrt. Wenn also z. B. wie bei der elastischen Energie S^2_{2s} von (18) die bestimmenden Vielpole θ, $\mathfrak{z}$ der Verzerrung als axial angenommen werden

---

1) Z. B. für 4_a, 4_p mit der 26. Gruppe $A_x^2 A_z^3 E_s$. Zunächst ist für A_x^2, A_z^3, E_s nach der Tabelle der Reihe nach:

$$\alpha v + \beta = 1, \;\; \varepsilon v, \;\; -v; \quad \gamma v + \delta = -v, \;\; \bar{\varepsilon}, \;\; 1,$$

wo $\varepsilon = e^{i\pi/3}$. Die Identität $\mathfrak{a}'^{(8)} \equiv \mathfrak{a}^{(8)}$ gibt demnach für A_x^2: $a_0 = a_8$, $a_2 = a_6$, $a_7 = -a_1$, $a_5 = -a_3$. Da aber („P.“ [23]): $a_{2\alpha-\sigma} = (-1)^\sigma \bar{a}_\sigma$, folgt, wenn p, q, r, s, t reelle Zahlen sind:

$$\mathfrak{a}^{(8)} \equiv p(v^8+1) + q(v^6+v^2) + a_4 v^4 + r(v^7 - v) + s(v^5 - v^3).$$

Hier gibt A_z^3 angewendet, da $\varepsilon\bar{\varepsilon} = 1$, $\varepsilon^3 = \bar{\varepsilon}^3 = -1$:

$$\mathfrak{a}^{(8)} \equiv p(\varepsilon^2 v^8 + \bar{\varepsilon}^2) + q(\varepsilon^4 v^2 + \bar{\varepsilon}^4) + a_4 v^4 + r(v^7 - v) + s(\varepsilon^2 v^5 - \bar{\varepsilon}^2 v^3).$$

Die Identität $\mathfrak{a}'^{(8)} \equiv \mathfrak{a}^{(8)}$ gibt jetzt $p = q = s = 0$, weshalb:

$$\mathfrak{a}^{(8)} \equiv a_4 v^4 + s(v^5 - v^3).$$

Liegt 4_a bzw. 4_p vor, so ist, wegen der Inversion, die E_s enthält: $\mathfrak{a}'^{(8)} \equiv \pm\, \mathfrak{a}^{(8)}$. Daher wird durch E_s das letzte $\mathfrak{a}^{(8)}$ übergehen in:

$$\mathfrak{a}'^{(8)} \equiv \pm\, a_4 v^4 \mp r(v^7 - v).$$

Aus der Identität folgt dann $r = s = 0$ bzw. $a_4 = 0$, so daß $\mathfrak{a}^{(8)} \equiv a(2iv)^4$ bzw. $\equiv b(2iv)(iv^2 - i)(i\varepsilon v^2 - i\bar{\varepsilon})(i\bar{\varepsilon}v^2 - i\varepsilon)$, woraus folgt, daß 4_a ein 4facher Pol auf der x-Achse ist und 4_p aus einem Pol der x-Achse und einem gleichseitigen Dreieck besteht, dessen eine Ecke auf der y-Achse liegt.

können, so sind ihre in die 5 Teile der Energie eingehenden Produkte θ^2, $\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}$, $\theta \mathfrak{z}$, $\mathfrak{z} \underset{2}{;} \mathfrak{z}$, $\mathfrak{z}^2$ axial. Demnach sind die elastischen Materialvielpole $\mathfrak{a}^{(0)}, \ldots, \mathfrak{a}^{(4)}$ auch axial. Oder, wenn für die piezoelektrische Energie S_{12}, von (16) der Erreger $\mathfrak{x}$, d. i. die elektrische Feldstärke, polar ist, θ und $\mathfrak{z}$ wie soeben axial, so sind die in die Energien eintretenden Produkte $\theta \mathfrak{x}$, $\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{z}$, $\mathfrak{x} \underset{1}{;} \mathfrak{z}$, $\mathfrak{x} \mathfrak{z}$ polar, wie überhaupt die Produkte ungleichartiger Vielpole; daher sind die piezoelektrischen Materialvielpole alle polar.[1])

Die *Materialvielpole*, die ein Glied der Energie bestimmen, das für die einzelnen Erreger der Erscheinung denselben Grad hat, sind demnach *alle polar oder alle* axial.

8. Die Materialvielpole eines Kristalls sind invariant oder kovariant bei Drehungen und Inversionsdrehungen. Wenn daher der Kristall für die betreffende Erscheinung eine Gruppe von kristallographischen Deckoperationen gestattet, so auch jeder dieser Vielpole. Um demnach z. B. die „elastischen“ Kristallgruppen zu finden, hat man die 5 elastischen Materialvielpole von Art. 3c) so zu bestimmen, daß jeder von ihnen diese Gruppe gestattet, was vermöge der Tafel gegeben ist.

Zu dieser Klassifizierung nach Kristallgruppen ist es daher z. B. nicht notwendig, jede der Energien für sich in ihrer Gänze zu untersuchen, wie dies bei W. Voigt geschieht, sondern es kann dies für die einzelnen die Energien bestimmenden Materialvielpole erfolgen, also nur *für Vielpole allein.* So z. B. bei Kristallelastizität *und* innerer Reibung für einen 4-Pol, der bei den entsprechenden beiden Energien als Materialvielpol auftritt.

Beispiele zu dieser Bestimmung der kristallsymmetrischen Energien:

a) Die 21-konstantige elastische Energie hat nach (9) oder (18) die bestimmenden Vielpole 0_a, $0_a'$, 2_a, $2_a'$, 4_a, die sich nach der Tafel in der folgenden Weise nach der Gruppe anordnen und spezialisieren, wobei in der letzten Spalte die Gesamtkonstantenzahl der entsprechenden elastischen Energie eingesetzt ist.

---

1) Es mag darauf hingewiesen werden, daß nach obigem der polare 2-Pol $\mathfrak{B}^{(2)}$ oder 2_p ein Tensortripel bestimmt, das demnach als „polar“ bezeichnet werden müßte, daß aber bei W. Voigt dieses Tensortripel (vgl. S. 133 u. S. 825) „axial“ genannt wird.

	$0_a, 0_a'$	$2_a, 2_a'$	4_a	c
1. 2.	1.	1.	1.	21
3. 4. 5.	1.	3.	3.	13
6. 7. 8.	1.	6.	6.	9
9. 10. 11.	1.	9.	9.	6
12. 13.	1.	9.	12.	7
14. 15. 16. 19.	1.	9.	14.	6
17. 18. 20.	1.	9.	17.	7
21. bis 27.	1.	9.	21.	5
28. bis 32.	1.	—	28.	3
Isotropieachse	1.	9.	21.	5
Kompl. Isotropie	1.	—	—	2

Diese Anordnungen der Kristallgruppen und ihre Konstantenzahlen stimmen mit den Tafeln von W. Voigt, a. a. O. S. 585, 586 voll überein.

b) Für die piezoelektrische Energie ergeben sich vermöge S_{12}, (Art. 4 (16)) die folgenden Systeme von Vielpolen. (Vgl. W. Voigt, S. 829 bis 832.)

	$1_p, 1_p'$	2_p	3_p	c
2.	2.	2.	2.	18
4.	4.	4.	4.	10
5.	5.	5.	5.	8
7.	—	7.	7.	3
8.	5.	8.	8.	5
10.	—	10.	10.	2
11.	5.	—	11.	4
13.	5.	10.	13.	6
15. 22.	—	10.	—	1
16. 23.	5.	—	16.	3
18. 25.	5.	10.	16.	4
19.	—	19.	7.	2
20.	—	20.	20.	4
26.	—	—	10.	1
27.	—	—	27.	2
30. 32.	—	—	7.	1
Isotropieachse	5.	10.	16.	4

c) Die Tafel zeigt, daß für jede der Energien die symmetrischen Vielpole für A_z^6 dieselben sind wie für die Isotropie-z-Achse.[1])

9. Die sämtlichen Kristallgruppen könnten gefunden werden als Gruppen von kristallographischen Deckoperationen, welche axiale und polare Vielpole bis vierter Ordnung gestatten.

---

1) Für die elastische Energie wurde dies gezeigt von H. Aron, „Herleitung d. Kristallsyst. aus d. Theor. d. Elastiz.“, Wied. Ann. 20. S. 272.

Nach der Tafel zeigt sich, daß die Symmetrien der axialen 3- und 4-Pole allein die 32 Gruppen und die komplette Isotropie liefern und separieren. *Welches ist die Mindestzahl von Vielpolen, durch welche dasselbe geleistet wird*?

Um diese Frage zu beantworten, soll zuerst gezeigt werden, daß *drei* nicht genügen. Denn die Vielpole der 14. und 21. Gruppe unterscheiden sich nach der Tafel nur in 4_a. Von den drei Vielpolen muß daher *einer* 4_a sein; bleiben also noch zwei zu wählende Vielpole. Nun unterscheiden sich 28. und 30. nur in 3_p; der *zweite* Vielpol muß daher 3_p sein. Wegen 28., 31. ist ebenso der *dritte* 3_a. Die Vielpole müßten demnach: 4_a, 3_p, 3_a sein, was nach 21., 22. nicht zulässig ist.

Es genügen aber *vier* Vielpole. Denn nach dem soeben gesagten müßten drei davon: 4_a, 3_p, 3_a sein; als vierter Vielpol bliebe dann nach 21., 22. nur ein 0_p, 2_p, 4_p. Daher die Möglichkeiten: 1. 4_a, 3_p, 3_a, 0_p; 2. 4_a, 3_p, 3_a, 2_p; 3. 4_a, 3_p, 3_a, 4_p. Die 2. fällt aus wegen 28., 29.; bleiben also die beiden anderen und diese geben in der Tat alle Gruppen. Daher: Die 32 *kristallographischen Gruppen und die komplette Isotropie ergeben sich durch* Aufstellung der möglichen *kristallographischen Symmetrien für vier Vielpole in zwei Weisen*: Für I. 4_a, 3_p, 3_a, 0_p und II. 4_a, 3_p, 3_a, 4_p.

10. Man kann hier zu einer gewissen *Umkehrung des F. Neumannschen kristallographischen Prinzips* gelangen. Nach diesem Prinzip ist die geometrische Symmetrie eines Kristalls in jeder physikalischen Symmetrie enthalten. Umgekehrt läßt sich nun nach Art. 9 feststellen, welches *Minimum von und welche physikalischen Symmetrien die 32 geometrischen Kristallsymmetrien und die komplette Isotropie bestimmen und separieren.*

Dies ergibt sich bei vier Erscheinungen, deren Energien die entsprechenden Materialvielpole haben, und zwar etwa durch die elastischen, piezoelektrischen und piezomagnetischen Symmetrien, und noch für I. durch den polaren Materialskalar des Tensors zweiter Stufe bei Erscheinungen, die ungleichartige Vektoren einander zuordnen, oder¹) die sich durch das Zusammenwirken ungleichartiger Vektoren ergeben, und

---

1) Vgl. W. Voigt, a. a. O. S. 315.

noch für II. durch die piezoelektrischen Symmetrien, wenn noch ein höheres Glied der Energie, welches durch einen polaren Material-4-Pol bestimmt ist, hinzugenommen wird.

Jedoch ist zu bemerken, daß es sich hier wohl meistens um sehr kleine, schwieriger zu beobachtende Wirkungen handeln wird, so daß diese Bestimmung der geometrischen durch die physikalischen Symmetrien nur theoretisch bleiben dürfte.

Ferner ist zu bemerken, daß, wenn höhere Glieder der Energie hinzugenommen würden, auch nur *zwei* Erscheinungen zu dem obigen Zwecke ausreichen würden, wenn sie nur verschiedenartige Materialvielpole haben. Z. B. die elastischen und piezoelektrischen Erscheinungen.

§ 4. Zur Grundlegung von Borns Kristalldynamik.

10. Es sei $\mathfrak{l}_k$ der Vektor, der von dem Eckpunkt O des Basis- oder 0-ten Spats des „Obergitters“ nach der *k*-ten Partikel $\mathfrak{l}_k$ des „$\mathfrak{l}$-ten“ Spats desselben geht, d. i. des Spats, der aus dem Basisspat durch Translation um ganzzahlige Vielfache *l*, *m*, *n* seiner Kanten entsteht.

Das Gitter wird einer *Verzerrung* $\mathfrak{V}$ unterworfen, die nach (8) gegeben ist durch

$$\mathfrak{u} \equiv \mathfrak{u}_{\mathfrak{l}}^{k} \equiv \mathfrak{a}_k + \mathfrak{l}_k \theta + \mathfrak{l}_{k\,;}\, \mathfrak{r} + \mathfrak{l}_k \cdot \mathfrak{z}, \tag{23}$$

wo $\mathfrak{u}$ der Verzerrungsvektor der Partikel $\mathfrak{l}_k$ ist, und $\mathfrak{a}_k$ der Vektor der *Translation* des *k*-ten einfachen Gitters, der 2-Pol $\mathfrak{z}$ die *Gestaltsveränderung*, der 1-Pol $\mathfrak{r}$ die *Rotation*, und der 0-Pol θ die Dilatation des Volumelements bestimmt, s. Art. 3b).

Die potentielle Energie Φ der zwischen den Partikeln des Kristalls wirkenden Kräfte ist nach der Formel (8) Borns die Summe von Skalaren, die in dem Verzerrungsvektor $\mathfrak{u}$ und in dem Verzerrungsvektor $\mathfrak{u}' \equiv \mathfrak{u}_{\mathfrak{l}'}^{k'}$ der Partikel $\mathfrak{l}'_{k'}$ linear und symmetrisch sind. Es ist daher nach Art. 4:

$$-2\,\Phi/\delta \neq \mathfrak{u} \cdot \mathfrak{u}' \Theta + \mathfrak{u}\mathfrak{u}' \cdot \mathfrak{Z}, \tag{24}$$

wobei die *Parametervielpole* des Kristalls: die 0-Pole Θ und die 2-Pole $\mathfrak{Z}$ nämlich:

$$\Theta \equiv \Theta_{\mathfrak{l}-\mathfrak{l}'}^{k\,k'} \equiv \Theta_{\mathfrak{l}'-\mathfrak{l}}^{k'\,k}, \qquad \mathfrak{Z} \equiv \mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}-\mathfrak{l}'}^{k\,k'} \equiv \mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}'-\mathfrak{l}}^{k'\,k} \tag{24'}$$

der *k*-ten Partikel im $\mathfrak{l}$-ten und der *k'*-ten Partikel im $\mathfrak{l}'$-ten Spat zugewiesen sind und sich bei Vertauschung dieser Partikeln nicht ändern sollen.

Statt (24) läßt sich auch nach Einführung der Summe[1]): $\mathfrak{S} = \Theta + \mathfrak{Z}$ schreiben[2]):

$$-2\Phi/\delta^2 \neq \mathfrak{u}\cdot(\Theta + \mathfrak{Z})\cdot\mathfrak{u}' \neq \mathfrak{u}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{u}', \tag{25}$$

woraus, bei Einführung des gewöhnlichen skalaren Produktes folgt:

$$-\Phi/\delta^2 \neq \mathfrak{u}\cdot\mathfrak{S}\,.\,\mathfrak{u}'. \tag{26}$$

Da demnach $\Phi \neq \delta\mathfrak{u}\cdot\mathfrak{S}\,.(-\delta\mathfrak{u}')$, ergibt sich hieraus der *Vektor* $\mathfrak{x}^{k'}_{\mathfrak{l}'}$ *der auf die Partikel* $\mathfrak{l}'_{k'}$ *wirkenden Kraft* durch Anwendung des Prozesses $-\nabla$ bez. $\delta\mathfrak{u}'$ als

$$\mathfrak{x}^{k'}_{\mathfrak{l}'} \neq \mathfrak{u}\cdot\mathfrak{S}. \tag{27}$$

11. Wenn dann eine Partikel bei der virtuellen Bewegung des Systems keine Kraft erfahren soll, so gilt dies für jede Translation $\mathfrak{u} = \mathfrak{a}$ und jede Rotation $\mathfrak{u} = \mathfrak{l}_k \underset{1}{;} \mathfrak{r}$, also für beliebige $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{r}$.

---

1) In Art. 2a) wurden zwei Polsysteme gleicher Ordnung addiert. Es kann aber auch eine Summe zweier Polsysteme verschiedener Ordnung definiert werden, z. B. eines 0-Pols θ und eines 1-Pols $\mathfrak{r}$ als $\theta + \mathfrak{r}$, welches Gebilde 4 Konstanten besitzt und eine *Quaternion* bestimmt. Die Summe $\theta + \mathfrak{r} + \mathfrak{z}$, wo $\mathfrak{z}$ ein 2-Pol ist, hängt von 9 Konstanten ab und bestimmt die Affinität mit der Gleichung (7) oder einen Tensor 2. Stufe. Die Summe $\mathfrak{S} = \theta + \mathfrak{z}$ bestimmt einen in $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ symmetrischen Skalar (vgl. 10). Es soll gesetzt werden:

$$\mathfrak{x}\,\theta + \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{z} = \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{S} = \mathfrak{x}\cdot(\theta + \mathfrak{z})$$

und daher:

$$\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{y}\,\theta + (\mathfrak{x}\,\mathfrak{y})\cdot\mathfrak{z} = (\mathfrak{x}\cdot\mathfrak{S})\cdot\mathfrak{y} = \mathfrak{x}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{y}.$$

Allgemeiner gibt das Produkt $\mathfrak{X}\underset{\varkappa}{;}\mathfrak{A}$, wo $\mathfrak{A}$ ein α-Pol, $\mathfrak{X}$ ein ξ-Pol ist, einen $(\alpha + \xi - \varkappa)$-Pol. Analog gibt die Summe

$$\mathfrak{X}\underset{\varkappa_1}{;}\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{X}\underset{\varkappa_2}{;}\mathfrak{A}_2 + \cdots + \mathfrak{X}\underset{\varkappa_\omega}{;}\mathfrak{A}_\omega = \mathfrak{Y}$$

eine Transformation von $\mathfrak{X}$ in den η-Pol $\mathfrak{Y}$, wenn

$$\alpha_1 - \varkappa_1 = \alpha_2 - \varkappa_2 = \cdots = \alpha_\omega - \varkappa_\omega = \eta - \xi.$$

Es kann hier auch die Summe $\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2 + \cdots + \mathfrak{A}_\omega$ eingeführt werden, welche diese Transformation bestimmt.

2) Es soll in der Folge für das mehrfaktorige Produkt

$$\cdots((((\mathfrak{A}\underset{\varkappa}{;}\mathfrak{B})\underset{\lambda}{;}\mathfrak{C})\underset{\mu}{;}\mathfrak{D})\underset{\nu}{;}\mathfrak{E})\cdots,$$

dessen Faktoren hintereinander eintreten, mit Weglassung der Klammern: $\mathfrak{A}\underset{\varkappa}{;}\mathfrak{B}\underset{\lambda}{;}\mathfrak{C}\underset{\mu}{;}\mathfrak{D}\underset{\nu}{;}\mathfrak{E}\cdots$ gesetzt werden. (Vgl. „P.“, Art. 3.)

a) Für die Translation $\mathfrak{u} = \mathfrak{a}$ ist daher zunächst nach (27): $0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{a} \cdot \mathfrak{S}$ für alle $\mathfrak{a}$, so daß $0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{S}$ oder[1]):

$$0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \Theta, \quad 0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{Z}. \tag{28}$$

Wird hier k mit k' und $\mathfrak{l}$ mit $\mathfrak{l}'$ vertauscht, so folgt nach (24'):

$$0_{\mathfrak{l}}^{k} \neq \Theta, \quad 0_{\mathfrak{l}}^{k} \neq \mathfrak{Z}. \tag{28'}$$

b) Für die Rotation $\mathfrak{u} = \mathfrak{l}_k \underset{1}{:} \mathfrak{r}$ gilt nach (27): $0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{l}_k \underset{1}{:} \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{S}$ oder[2]): $0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq - \mathfrak{l}_k \underset{1}{:} \mathfrak{Z} \cdot \mathfrak{r} - \mathfrak{l}_k \cdot \mathfrak{S} \underset{1}{:} \mathfrak{r}$ für alle $\mathfrak{r}$, so daß[3]):

$$0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{l}_k \underset{1}{:} \mathfrak{Z}, \quad 0_{\mathfrak{l}'}^{k'} \neq \mathfrak{l}_k \cdot (2\Theta - \mathfrak{Z}). \tag{29}$$

Wird hier wie oben kk' und $\mathfrak{l}\mathfrak{l}'$ vertauscht, subtrahiert und $\mathfrak{l}_k - \mathfrak{l}'_{k'} = \mathfrak{b}$ gesetzt, so folgt:

$$0 \neq \mathfrak{b} \underset{1}{:} \mathfrak{Z}, \quad 0 \neq \mathfrak{b} \cdot (2\Theta - \mathfrak{Z}). \tag{30}$$

Durch diese Relationen, also durch die Forderung, daß jede Partikel bei virtueller Bewegung des Gesamtgitters kraftlos sei, werden die Parametervielpole von den $\mathfrak{b} = \mathfrak{l}_k - \mathfrak{l}'_{k'}$ und daher von der geometrischen Konfiguration der Partikel abhängig.

c) Ferner ist zu bemerken, daß in (23) $\mathfrak{r} = 0$ gesetzt werden kann, da bei Änderung der durch $\mathfrak{r}$ gegebenen Rotation sich die Energie nicht ändern darf. Daher kann, $\theta + \mathfrak{z} = \mathfrak{D}$ gesetzt[4]), für (23) geschrieben werden:

$$\mathfrak{u} \equiv \mathfrak{a}_k + \mathfrak{l}_k \theta + \mathfrak{l}_k \cdot \mathfrak{z} = \mathfrak{a}_k + \mathfrak{l}_k \cdot \mathfrak{D}. \tag{31}$$

9. Vermöge (28, 28') und (24) ist der Reihe nach:

$$0 \neq \mathfrak{u} \cdot \mathfrak{u}\Theta + \mathfrak{u}^2 \cdot \mathfrak{Z}, \qquad 0 \neq \mathfrak{u}' \cdot \mathfrak{u}'\Theta + \mathfrak{u}'^2 \cdot \mathfrak{Z},$$
$$4\Phi/\delta^2 \neq - 2\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{u}'\Theta - 2\mathfrak{u}\mathfrak{u}' \cdot \mathfrak{Z}.$$

---

[1] Hier soll entsprechend Fußnote 2, S. 14 das Zeichen $0_{l'}^{k'}$ andeuten, daß rechts nicht über k', l' summiert wird.

[2] Es bestehen die Relationen:

$$\mathfrak{a} \underset{1}{:} \mathfrak{z} \underset{1}{:} \mathfrak{a} = \tfrac{1}{4}\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{a}\mathfrak{z} - \tfrac{3}{4}\mathfrak{a}^2 \underset{2}{:} \mathfrak{z}, \quad \mathfrak{a} \underset{1}{:} \mathfrak{b} \cdot \mathfrak{z} = - \tfrac{1}{2}\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{z} \underset{1}{:} \mathfrak{b} - \mathfrak{a} \underset{1}{:} \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{b}.$$

[3] Die Gleichungen (28, 29) sind die Gleichungen (11, 12) Born's. In der Tat vertritt, da ein 2-Pol 5 Konstanten hat, die (28) sechs analytische Gleichungen, und die (29), da $\mathfrak{l} \underset{1}{:} \mathfrak{z}$ ein 2-Pol und $\mathfrak{l}_k \cdot \mathfrak{z} - 2\mathfrak{l}_k \theta$ ein Vektor ist, acht analytische Gleichungen. Nur treten hier letztere rein auf, während bei Born die 9 Gleichungen (12) vorliegen, zwischen welchen eine lineare Relation besteht.

[4] Vgl. Fußnote 1, S. 553.

Durch Addition dieser Gleichungen folgt:

$$4\,\Phi/\delta^2 \neq (\mathfrak{u}-\mathfrak{u}')\cdot(\mathfrak{u}-\mathfrak{u}')\Theta + (\mathfrak{u}-\mathfrak{u}')^2\cdot\mathfrak{Z} \neq (\mathfrak{u}-\mathfrak{u}')\cdot\mathfrak{S}\cdot(\mathfrak{u}-\mathfrak{u}') \tag{32}$$

der Gleichung (8″) **Born**'s entsprechend.

Nun ist nach (31), $\mathfrak{a}_k - \mathfrak{a}_{k'} = \mathfrak{t}$ gesetzt:

$$\mathfrak{u} - \mathfrak{u}' = \mathfrak{t} + \mathfrak{d}\cdot\mathfrak{D}, \tag{33}$$

so daß sich für die Energie Φ ergibt:

$$\left\{\begin{array}{l} 4\,\Phi/\delta^2 \neq (\mathfrak{t}+\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{D})\cdot\mathfrak{S}\cdot(\mathfrak{t}+\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{D}) \neq \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \\ 4\,\Phi_1/\delta^2 \neq \mathfrak{t}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{t}, \quad 2\Phi_2/\delta^2 \neq \mathfrak{t}'\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{D}\cdot\mathfrak{d}, \\ 4\,\Phi_3/\delta^2 \neq \mathfrak{d}\cdot\mathfrak{D}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{D}\cdot\mathfrak{d}. \end{array}\right. \tag{34}$$

Hier sind die Φ_h genau die *drei* **Born**schen *Teile* der Energie, die bzw. bestimmt sind: 1. durch die durch $\mathfrak{t}$ gegebenen Translationen $\mathfrak{a}_k$ der einfachen Punktgitter gegeneinander, 2. der durch diese Translationen und durch die durch $\mathfrak{D}$ gegebene gleichzeitige Verzerrung, 3. durch diese Verzerrung allein.

12. Zum Zweck einer *weiteren Zerlegung der Energie* wird zunächst in den letzten Darstellungen der Energieteile Φ_h statt des Vektors $\mathfrak{l}_k - \mathfrak{l}'_{k'}$ der ihm gleiche $(\mathfrak{l}-\mathfrak{l}')_k - 0_{k'}$ eingeführt, und dann nach $\mathfrak{l}'$ summiert. Hierbei tritt der Vektor

$$\mathfrak{p} \equiv \mathfrak{l}_k - 0_{k'} \equiv \mathfrak{p}_{\mathfrak{l}}^{kk'} \tag{36}$$

ein, der von der k'-ten Partikel des 0-ten Spats nach der k-ten Partikel des $\mathfrak{l}$-ten Spats geht. An Stelle der Θ, $\mathfrak{Z}$ treten die 0- bzw. 2-Pole:

$$\Theta \equiv \Theta_{\mathfrak{l}}^{kk'} = \Theta_{\mathfrak{l}}^{kk'}/\delta, \qquad \mathfrak{Z} \equiv \mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}}^{kk'} = \mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}}^{kk'}/\delta. \tag{36}$$

Durch dieses Verfahren ergeben sich zunächst aus (28, 29), wenn N die Anzahl der Spate des Gitters ist, N-mal die folgenden Relationen:

$$0^{k'} \neq \Theta, \qquad 0^{k'} \neq \mathfrak{Z} \tag{37}$$

$$0^{k'} \neq \mathfrak{p} \mathbin{;} \mathfrak{Z}, \quad 0^{k'} \neq \mathfrak{p}\cdot(\mathfrak{Z} - 2\,\Theta).\text{1)} \tag{38}$$

13. Es ergibt sich statt der Energie Φ_h die Energiedichte $\varphi_h = \Phi_h/N\delta^3$ (s. **Born**, S. 26).

a) So folgt für $4\,\Phi_1/\delta^2 \neq \mathfrak{t}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{t} \neq$

$$\mathfrak{a}_k{}^2\cdot\mathfrak{Z} + \mathfrak{a}_{k'}{}^2\cdot[\mathfrak{Z} \equiv (24') \equiv]\,\mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}'-\mathfrak{l}}^{k'k} - 2\,\mathfrak{a}_k\,\mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{Z} + \cdots,$$

woraus sich für die Energiedichte φ_1 nach (40) ergibt:

$$\varphi_1 \neq -\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{a}_k\,\mathfrak{a}_{k'}\cdot I\!I - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{a}_{k'}\odot - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{a}_k\cdot(\odot + I\!I)\cdot\mathfrak{a}_k{}'. \tag{A}$$

---

1) Dies sind die Gleichungen (12′) **Born**'s.

Hier sind die $\odot$, II die 0- bzw. 2-Pole:

$$(39)\qquad \odot \equiv \odot^{kk'} \neq \boldsymbol{\Theta}, \qquad II \equiv II^{kk'} \neq \mathfrak{Z},$$

und es gilt nach (37):

$$(40)\qquad 0^{k'} \neq \odot, \qquad 0^{k'} \neq II.$$

Da nach (24′) $\boldsymbol{\Theta}_{\mathfrak{l}}^{kk'} \equiv \boldsymbol{\Theta}_{-\mathfrak{l}}^{k'k}$, $\mathfrak{Z}_{\mathfrak{l}}^{kk'} \equiv \mathfrak{Z}_{-\mathfrak{l}}^{k'k}$ ist, haben diese $\odot$, II zunächst $6\frac{1}{2}s(s+1)$ Konstanten, die sich aber nach (40) auf $3s(s-1)$ reduzieren, d. i. somit auch die Konstantenzahl von φ_1 (s. Born, S. 27).

b) Es ist $2\Phi_2/\delta^2 \neq \mathfrak{t}\cdot\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{D}\cdot\mathfrak{d}$ weiter gleich

$$\neq \mathfrak{t}\cdot(\Theta + \mathfrak{Z})\cdot(\theta + \mathfrak{z})\cdot\mathfrak{d} \neq \Theta\theta\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{d} + \Theta\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{d} + \theta\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{d} + \mathfrak{t}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{d}.$$

Hier ist etwa das letzte Glied rechts

$$\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{d} \equiv \mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot(\mathfrak{l}_k - \mathfrak{l}'_{k'}) + \mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot(\mathfrak{l}'_{k'} - \mathfrak{l}_k),$$

worin die beiden Summanden rechts auseinander durch Vertauschung von k, k' und $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ hervorgehen, so daß folgt:

$$\mathfrak{t}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{d} = 2\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{z}\cdot(\mathfrak{l}_k - \mathfrak{l}'_{k'}).$$

Werden die anderen drei Glieder analog behandelt und wird nach $\mathfrak{l}'$ summiert, so ergibt sich:

$$\varphi_2 \neq \mathfrak{a}_k\cdot(\boldsymbol{\Theta} + \mathfrak{Z})\cdot(\theta + \mathfrak{z})\cdot\mathfrak{p} \neq {}^{1)}$$

$$\neq \mathfrak{a}_k\cdot(\tfrac{1}{10}\mathfrak{z}\cdot I' - \tfrac{2}{3}\mathfrak{z}\,\underset{3}{;}\,II^0 + \mathfrak{z}\cdot I + \theta I + \theta I' + \mathfrak{z}\cdot III),$$

worin die 1-, 2-, 3-Pole I, I', II^0, III sind:

$$I \equiv I^k \neq \mathfrak{p}\boldsymbol{\Theta}, \quad I' \equiv I'^k \neq \mathfrak{p}\cdot\mathfrak{Z}, \quad II^0 \equiv II^{0k} \neq \mathfrak{p}\,\underset{1}{;}\,\mathfrak{Z},$$

$$III \equiv III^k \neq \mathfrak{p}\mathfrak{Z}.$$

Vermöge (38) ergeben sich aber N-mal die Relationen:

$$(41)\qquad II^0 = 0, \quad I' = 2I.$$

Daher folgt für φ_2 schließlich:

$$(B)\qquad \varphi_2 \neq \mathfrak{a}_k\cdot(\tfrac{6}{5}\mathfrak{z}\cdot I + 3\theta I + \mathfrak{z}\cdot III).$$

Die hier auftretenden Polsysteme I, III haben zusammen $10s$ Konstanten. Nach (28) ist aber: $0 \neq \mathfrak{l}_k\Theta$, und nach (24′): $0 \neq \mathfrak{l}'_{k'}\Theta$, also: $0 \neq \mathfrak{d}\Theta$, folglich, wenn $\mathfrak{p}$, $\boldsymbol{\Theta}$ eingeführt werden: $0 \neq \mathfrak{p}\boldsymbol{\Theta}$. Wird $0 \neq \mathfrak{l}_k\mathfrak{Z}$ analog behandelt, folgt $0 \neq \mathfrak{p}\mathfrak{Z}$. Daher ergeben sich die beiden Relationen:

$$(42)\qquad 0 \neq I^k, \quad 0 \neq III^k,$$

das sind 10 Relationen für die I, III; die obigen $10s$ Konstanten verringern sich demnach auf höchstens $10(s-1)$, das ist die Konstantenzahl von φ_2 (vgl. Born, S. 28).

---

[1] $\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}' = \frac{1}{10}(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z}')\cdot\mathfrak{z} + \frac{2}{3}\mathfrak{a}\,\underset{1}{;}\,\mathfrak{z}'\,\underset{2}{;}\,\mathfrak{z} + \mathfrak{a}\mathfrak{z}'\cdot\mathfrak{z}$.

c) Nach (34) hat

$$4\,\Phi_3/\delta^2 \neq \mathfrak{d}\cdot(\theta+\mathfrak{z})\cdot(\Theta+\mathfrak{Z})\cdot(\theta+\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{d}$$

die Glieder

$$(\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{z})^2\cdot\mathfrak{Z},\quad 2\theta\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{d},\quad \theta^2\mathfrak{d}^2\cdot\mathfrak{Z},\quad \mathfrak{d}\cdot\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{Z}\cdot\mathfrak{d}\,\theta,$$
$$2\theta\,\mathfrak{d}^2\cdot\mathfrak{z}\,\Theta,\quad \theta^2\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d}\,\Theta,$$

so daß, wenn wie oben nach $\mathfrak{l}'$ summiert wird, und die 0-, 2- und 4-Pole

$$(43)\begin{cases} \odot' \neq \mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}\,\Theta,\quad \odot'' \neq \mathfrak{p}^2\cdot\mathfrak{Z},\quad II' \neq \mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{Z},\quad II'' \neq \mathfrak{p}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{Z}, \\ II''' \neq \mathfrak{p}^2\,\Theta,\quad IIII \neq \mathfrak{p}^2\,\mathfrak{Z} \end{cases}$$

eingeführt werden, ferner (wie oben)

$$\mathfrak{z}\,{;}_{2}\,\mathfrak{z} = 2\mathfrak{h},\quad \mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z} = 2g_2$$

gesetzt wird, sich für diese Glieder bzw. ergibt[1]):

$$\tfrac{1}{15}g_2\,\odot'' + \tfrac{2}{3}\mathfrak{h}\cdot II' - \tfrac{4}{7}\mathfrak{h}\cdot II'' + \mathfrak{z}^2\cdot IIII,\ 2\theta\,\mathfrak{z}\cdot(\tfrac{1}{3}II' + II''),$$
$$\theta^2\odot'',\quad \tfrac{2}{3}g_2\,\odot' + 2\mathfrak{h}\cdot II''',\quad 2\theta\,\mathfrak{z}\cdot II''',\quad \theta^2\odot'.$$

Demnach folgt durch Addition

$$\varphi_3 = \theta^2(\odot' + \odot'') + g_2(\tfrac{2}{3}\odot' + \tfrac{1}{15}\odot'') + 2\theta\,\mathfrak{z}\cdot(\tfrac{1}{3}II' + II'' + II''')$$
$$+\,\mathfrak{h}\cdot(\tfrac{2}{3}II' - \tfrac{4}{7}II'' + 2\,II''') + \mathfrak{z}^2\cdot IIII.$$

Nun bestehen zwischen den $\odot'$, $\odot''$, II', II'', II''' Relationen, die sich wie folgt ergeben. Wird das 0., 1., 2. Produkt von $\mathfrak{l}_k$ mit den Gleichungen (30) gebildet, hierauf summiert und dann die entsprechenden, durch Vertauschung von k, k' $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}'$ entstehenden Gleichungen summiert und wie oben $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{Z}$, Θ eingeführt, so folgt zunächst aus dem 2. Produkt von $\mathfrak{l}_k$ mit der zweiten Gleichung (30):

$$0 \neq \mathfrak{l}_k\cdot(\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{Z} - 2\,\mathfrak{d}\,\Theta) \neq -\,\mathfrak{l}_k'(\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{Z} - 2\,\mathfrak{d}\,\Theta),\ 0 \neq \mathfrak{d}^2\cdot\mathfrak{Z} - 2\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d}\,\Theta,$$
$$(44)\qquad \odot'' = 2\odot'.$$

Weiter ist

$$0 \neq [\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{Z}\,\mathfrak{d} = \mathfrak{d}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{Z} + {}^1/_3\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d}\,\mathfrak{Z}] - 2\,\mathfrak{d}^2\,\Theta:$$
$$(45)\qquad {}^1/_3\,II' + II'' = 2\,II'''.$$

---

[1]) $(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z})^2 = \mathfrak{a}^2\cdot\mathfrak{z}^2 - \tfrac{4}{7}\mathfrak{a}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{h} + \tfrac{1}{15}\mathfrak{a}^2 g_2 + \tfrac{2}{3}\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{a}\,\mathfrak{h},\ \mathfrak{z}'\cdot(\mathfrak{a}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{h}) = (\mathfrak{z}'\,{;}_{2}\,\mathfrak{a}^2)\cdot\mathfrak{h}$, daher

$$(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z})^2\cdot\mathfrak{z}' = \mathfrak{z}'\mathfrak{a}^2\cdot\mathfrak{z}^2 - \tfrac{4}{7}\mathfrak{z}'\,{;}_{2}\,\mathfrak{a}^2\cdot\mathfrak{h} + \tfrac{1}{15}\mathfrak{z}'\cdot\mathfrak{a}^2 g_2 + \tfrac{2}{3}\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{a}\mathfrak{z}'\cdot\mathfrak{h};$$

ferner:

$$\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z}\,\mathfrak{a} = \mathfrak{a}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{z} + \tfrac{1}{3}\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{a}\,\mathfrak{z},$$

daher:

$$(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z})\cdot(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z}') = [\mathfrak{a}^2\,{;}_{2}\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}' = \mathfrak{z}'\,{;}_{2}\,\mathfrak{a}^2\cdot\mathfrak{z}] + \tfrac{1}{3}\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{a}\,\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{z}'$$

und

$$(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z})\cdot(\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{z}) = 2\mathfrak{h}\cdot\mathfrak{a}^2 + \tfrac{2}{3}g_2\mathfrak{a}\cdot\mathfrak{a}$$

Schließlich ist

$$0 \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{d} \mathbin{;_i} (\mathfrak{d} \mathbin{;_i} \mathfrak{Z}) =^{1)} \mathrel{\mid\!\!\!=} \tfrac{3}{4}\mathfrak{d}^2 \mathbin{;_2} \mathfrak{Z} - \tfrac{1}{3}\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d}\,\mathfrak{Z}:$$

(46) $$\mathit{II}'' = {}^1\!/_3\,\mathit{II}'$$

Aus (45, 46) folgt die Relation:

(47) $$ {}^1\!/_3\,\mathit{II}' = \mathit{II}'' = \mathit{II}'''.$$

Vermöge (34, 37) folgt demnach:

(C) $$\varphi_3 = (\tfrac{4}{5}g_2 + 3\theta^2)\odot' + (\tfrac{8}{7}\mathfrak{h} + 2\theta\,\mathfrak{z})\cdot\mathit{II}' + \mathfrak{z}^2\cdot\mathit{IIII}.$$

Hier haben die $\odot'$, II', IIII zusammen die 15 Konstanten von φ_3 (vgl. Born, S. 29).

14. Aus (A, B, C) ist ersichtlich, wie sich die *Energiedichten* φ_h weiter *aus 10 strukturell verschiedenen Teilen* zusammensetzen, welche aus den sieben, die *Energie bestimmenden Polsystemen*, und zwar für

φ_1: $\odot \equiv \odot^{k k'} \mathrel{\mid\!\!\!=} \boldsymbol{\Theta}$, $\mathit{II} \equiv \mathit{II}^{k k'} \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{Z}$;
φ_2: $\mathit{I} \equiv \mathit{I}^k \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{p}\,\boldsymbol{\Theta}$, $\mathit{III} \equiv \mathit{III}^{k k'} \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{p}\,\mathfrak{Z}$;
φ_3: $\odot' \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}\,\boldsymbol{\Theta}$, $\mathit{II}' \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{Z} \mathrel{\mid\!\!\!=} 3\mathfrak{p}^2\boldsymbol{\Theta}$, $\mathit{IIII} \mathrel{\mid\!\!\!=} \mathfrak{p}^2\mathfrak{Z}$

gebildet sind. In den hier auftretenden Produkten hängt somit der eine Faktor vermöge $\mathfrak{p}$ von der geometrischen Konfiguration der Partikel des Gitters ab, während der andere Faktor $\boldsymbol{\Theta}$ oder $\mathfrak{Z}$ durch die Parameter des Gitters bestimmt erscheint. Sie sind die möglichen Produkte von $\boldsymbol{\Theta}$, $\mathfrak{Z}$ mit den möglichen Invarianten und Kovarianten bis zum zweiten Grade von $\mathfrak{p}$, nämlich mit: 1, $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{p}^2$, $\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}$. Weiter sind die 10 Glieder dadurch voneinander verschieden, daß sie entweder nur von den gegenseitigen Translationen der einfachen Teilgitter abhängen, das sind die mit $\odot$, II, oder bestimmt sind durch diese Translationen und die anschaulich verschiedenen Teile der Verzerrung des Gesamtgitters oder durch letztere allein: 1. durch die Gestaltsveränderung, das sind die mit $\mathfrak{z}$, $\mathfrak{z}^2$, $\mathfrak{h}$, g_2 oder 2. durch die Gestaltsveränderung und gleichzeitig durch die Dilatation, das ist das Glied mit $\theta\,\mathfrak{z}$ oder 3. durch die Dilatation allein, das sind die mit θ, θ^2.

Aus dem vermöge (A, B, C) sich ergebenden Ausdruck für die Energiedichte $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$ des ganzen Gitters ist ferner ersichtlich, daß nur die bestimmenden Polsysteme $\odot$, I, II, III den Translationen $\mathfrak{a}_k$ der einfachen Gitter ent-

---

1) Vgl. Fußnote 2, S. 554.

sprechen, die bestimmenden Polsysteme $\odot'$, I, II', III, IIII der Gestaltsveränderung des Gitters, die $\odot'$, I der Volumdilatation, und II' der Gestaltsveränderung *und* Dilatation.

15. Es treten hier demnach als bestimmende Vielpole der Energie Φ nur axiale 0-, 2- und 4-Pole und polare 1- und 3-Pole auf. Die Gruppen dieser Vielpole reichen nun vermöge Art. 9 nicht zur Bestimmung der 32 Kristallgruppen aus. Es müßte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um *diese aus der Energie allein* zu bestimmen. Es dürfte, um zu erreichen, daß die Energie Φ und jeder Teil Φ_h bei den kristallographischen Gruppen in sich übergeht, jeder der bestimmenden Vielpole durch die Deckoperationen nicht für sich und in sich transformiert werden, sondern es könnten etwa die s Partikeln des Basisspats des Gitters durch die Deckoperationen in sich zur Deckung gebracht werden und mit ihnen die ihnen anhaftenden bestimmenden Vielpole der Energie.

16. *Besondere Fälle.* a) Ist die *Verzerrung* insbesondere eine *Dehnung*, so ist (Art. 3b)):

$$\mathfrak{z} = \tfrac{1}{3}\mathfrak{r}\,\mathfrak{e}^2, \quad \theta = \tfrac{1}{3}\mathfrak{r}, \quad \mathfrak{h} = \tfrac{1}{12}\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^2, \quad g_2 = \tfrac{1}{3}\mathfrak{r}^2.$$

Dann ist aber nach (B, C):

$$\varphi_2 \neq \tfrac{1}{2}\mathfrak{r}\,\mathfrak{a}_2\cdot(\tfrac{3}{5}\mathfrak{e}\cdot I + 2I + \mathfrak{e}^3\cdot III), \quad \varphi_3 = \mathfrak{r}^2(\tfrac{1}{5}\odot' + \tfrac{4}{7}\mathfrak{e}^2\cdot II' + \tfrac{1}{4}\mathfrak{e}^4\cdot IIII).$$

Hier sind $\mathfrak{e}^2\cdot II'$, $\mathfrak{e}^4\cdot IIII$ Kugel*flächen*funktionen 2. bzw. 4. Ordnung.

b) Ist die *Verzerrung* eine *Doppelscherung*, so ist (Art. 3b)):

$$\mathfrak{z} = \varrho\,\mathfrak{i}\,\mathfrak{j}, \quad \theta = 0,$$

$$\mathfrak{h} = \tfrac{1}{4}\varrho^2(\mathfrak{i}^2 + \mathfrak{j}^2) = (\text{„P.“ (25)}) = -\tfrac{1}{4}\varrho^2\mathfrak{k}^2, \; g_2 = \varrho^2:$$

$$\varphi_2 \neq \varrho\,\mathfrak{i}\,\mathfrak{j}\cdot(\tfrac{3}{5}I + III)\cdot\mathfrak{a}_2, \quad \varphi_3 = \varrho^2(\mathfrak{i}^2\mathfrak{j}^2\cdot IIII - \tfrac{1}{7}\mathfrak{k}^2\cdot II' + \tfrac{1}{5}\odot').$$

17. Im speziellen Falle der *Zentralkräfte* ergibt sich, wenn die Born'sche Ableitung in § 3 a. a. O. vektorisch geführt wird, für den quadratischen Teil der Energie,

$$\mathfrak{u} - \mathfrak{u}' \equiv \mathfrak{v}, \quad P^{k\,k'}_{\mathfrak{l}-\mathfrak{l}'} \equiv P, \quad Q^{k\,k'}_{\mathfrak{l}-\mathfrak{l}'} \equiv Q$$

gesetzt, da („P.“ (14)): $(\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{v})^2 = \mathfrak{d}^2\cdot\mathfrak{v}^2 + {}^1/_3\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d}\,\mathfrak{v}\cdot\mathfrak{v}$:

$$8\,\Phi/\delta^3 \neq \tfrac{1}{2}\delta^3 Q(\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{v})^2 + P\mathfrak{v}\cdot\mathfrak{v} \neq \tfrac{1}{2}\delta^3 Q\,\mathfrak{d}^2\cdot\mathfrak{v}^2 + (P + \tfrac{1}{6}\delta^3 Q\,\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{d})\,\mathfrak{v}\cdot\mathfrak{v}.$$

Durch Vergleich mit (32) folgt, wenn noch

$${}^1/_2 P/\delta = p \quad {}^1/_4\delta Q = q$$

gesetzt, und $\mathfrak{p}$ mit $\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p} = 2r^2$ eingeführt wird,

$$\Theta \neq p + \tfrac{2}{3}q r^2, \quad \mathfrak{Z} \neq q\,\mathfrak{p}^2.$$

Die zweite Gleichung (38) gibt daher

$$0^{k'} \neq \mathfrak{p}\cdot(q\,\mathfrak{p}^2 - 2p - \tfrac{4}{3}q r^2) \neq q\,\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}^2 - (2p + \tfrac{4}{3}q r^2)\,\mathfrak{p}$$

oder, da $\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}^2 = \frac{2}{3}\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{p} = \frac{2}{3}r^2\mathfrak{p}$:

$$0^{k'} \neq p\,\mathfrak{p}, \tag{48}$$

das ist die Formel (17) Borns.

Die bestimmenden Polsysteme der Energie werden hier

$$\left\{\begin{aligned} &\odot \equiv \odot^{kk'} \neq p + \tfrac{2}{3}q\,r^2, \quad I \equiv I^{k'} \neq (48) \neq \tfrac{2}{3}q\,r^2\,\mathfrak{p},\\ &\odot' \equiv 2(p + \tfrac{2}{3}q\,r^2)r^2, \quad II' \neq 2q\,r^2\,\mathfrak{p}^2. \end{aligned}\right. \tag{49}$$

und insbesondere wird

$$II \equiv II^{kk'} \neq q\,\mathfrak{p}^2,\ III \equiv III^{k'} \neq q\,\mathfrak{p}^3,\ IIII \neq q\,\mathfrak{p}^4. \tag{49'}$$

Während im allgemeinen Fall in (24) die 0- und 2-Pole Θ und $\mathfrak{Z}$ unabhängig sind von der durch die Vektoren $\mathfrak{p}$ bestimmten Konfiguration der Partikel, werden sie (vgl. Art. 11 b)) durch die Forderung, daß bei einer virtuellen Bewegung des Gitters jede Partikel kraftlos sei, durch die Gleichungen (38) von dieser Konfiguration abhängig. *Im* vorliegenden *Fall der Zentralkräfte* können die *0- und 2-Pole Θ und $\mathfrak{Z}$* vermöge (48) in einfachster Weise *durch die Vektoren* $\mathfrak{p}$ *und die Materialkonstanten p, q* ausgedrückt werden, *ebenso* vermöge (49), (49') die *bestimmenden Polsysteme*, insbesondere aber die *dominierenden* II, III, IIII bzw. *als Summen der* $q\,\mathfrak{p}^2$, $q\,\mathfrak{p}^3$, $q\,\mathfrak{p}^4$.

Für φ_h ergibt sich hier nach (A, B, C) Art. 10:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\neq -\,q(\tfrac{1}{2}\mathfrak{a}_k\mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{p}^2 + \tfrac{1}{6}\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{a}_{k'}\,r^2) - \tfrac{1}{3}p\,\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{a}_{k'},\\ \varphi_2 &\neq \,q\{\mathfrak{z}\,\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{p}^3 + 2(\theta\,\mathfrak{a}_k + \tfrac{2}{5}\mathfrak{z}\cdot\mathfrak{a}_k)\cdot\mathfrak{p}\,r^2\},\\ \varphi_3 &\neq \,q\{\mathfrak{z}^2\cdot\mathfrak{p}^4 + \tfrac{16}{7}\mathfrak{h} + 4\theta\,\mathfrak{z})\cdot\mathfrak{p}^2 r^2 + \tfrac{4}{5}(\tfrac{4}{5}g_2 + 3\theta^2)r^4\}\\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2p(\tfrac{4}{5}g_2 + 3\theta^2), \end{aligned}$$

womit auch φ_h *nach Kugelfunktionen* von $\mathfrak{p}$ *entwickelt* ist.

Für φ_1 läßt sich noch, da (vgl. „P." (15)):

$$\mathfrak{a}_k\mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{p}^2 = \mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{p} - \tfrac{1}{3}\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{a}_{k'}\,\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{p},$$

setzen:

$$\varphi_1 \neq -\,\tfrac{1}{2}q\,\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{p}\,\mathfrak{a}_{k'}\cdot\mathfrak{p} - \tfrac{1}{3}p\,\mathfrak{a}_k\cdot\mathfrak{a}_{k'}.$$

(Eingegangen 17. November 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 1—4.

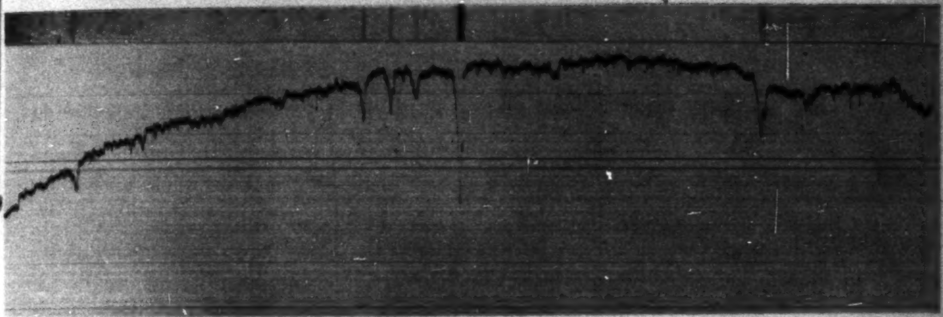


Fig. 5.

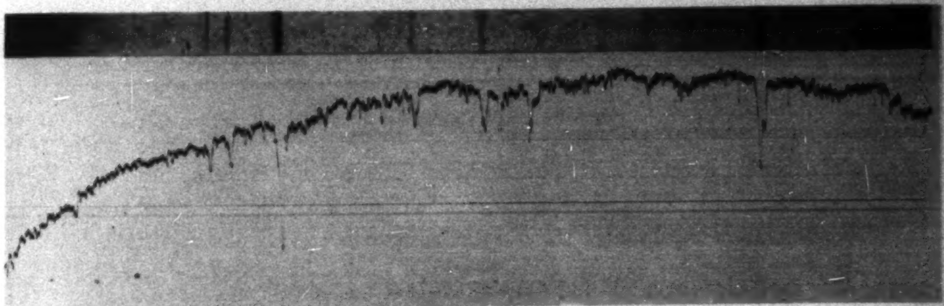


Fig. 6.

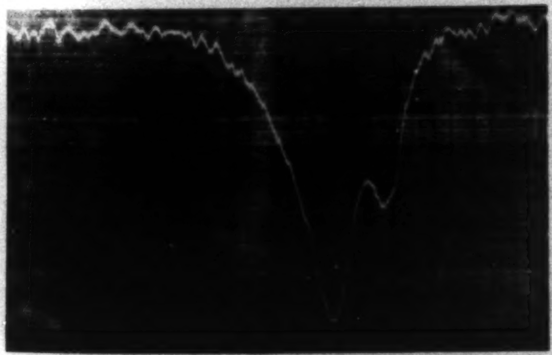


Fig. 7.

H. Lange.

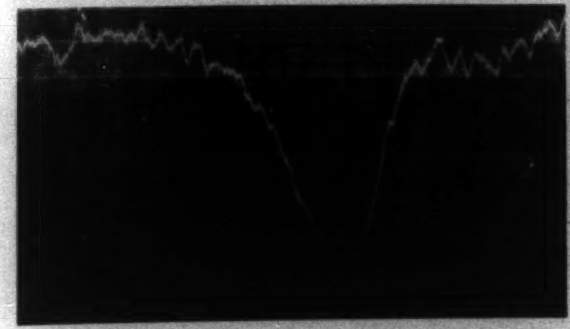


Fig. 1.

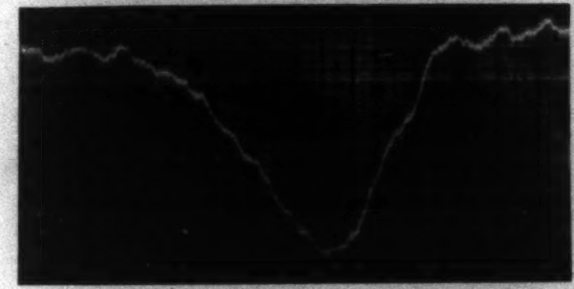
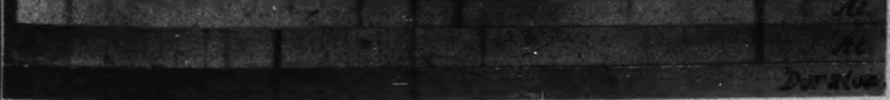


Fig. 2.

80% Cu 20% Ni
0% Cu 100% Ni

Fig. 3.



Al
Al
Duralum.

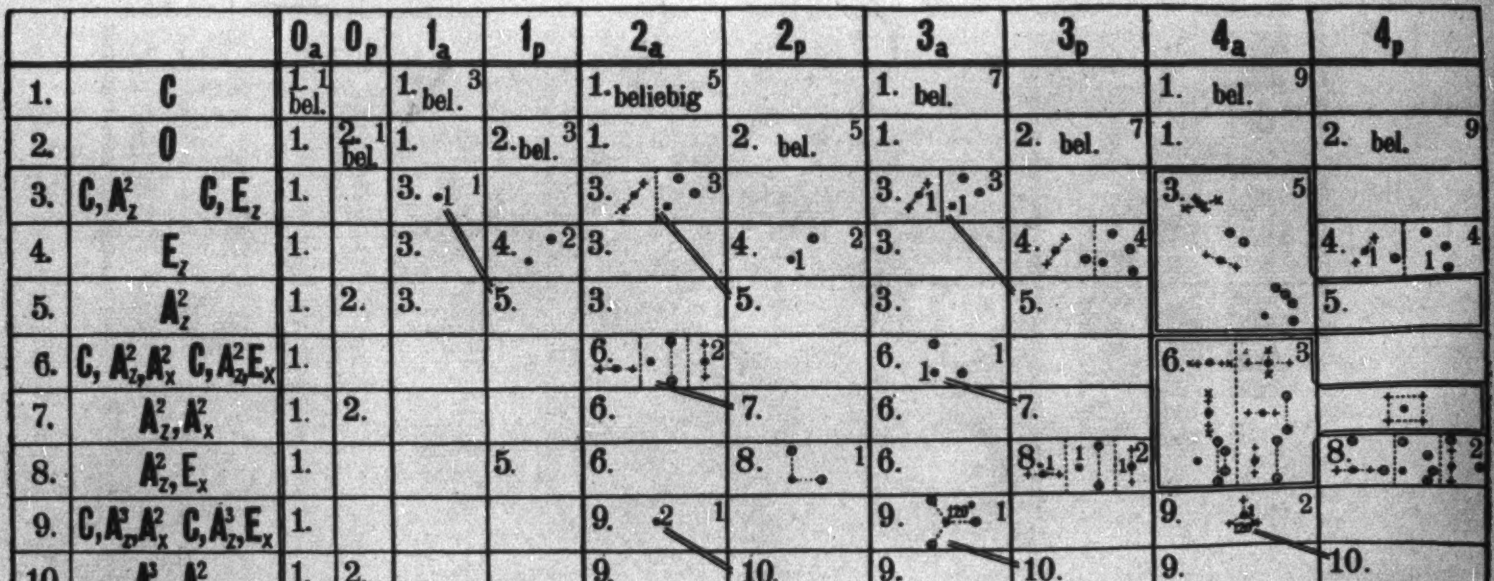
Fig. 4.

H. Lange.

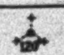
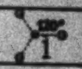
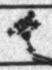
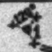
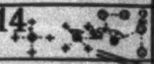
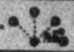
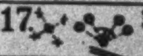
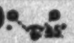
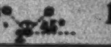
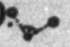
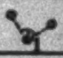
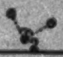
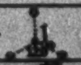
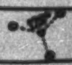
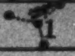
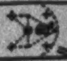
OBERLIN COLLEGE LIBRARY

Annalen der Physik, IV. Folge, Band 76.

Tafel VIII.



		0_a	0_p	1_a	1_p	2_a	2_p	3_a	3_p	4_a	4_p
1.	C	1. bel. 1		1. bel. 3		1. beliebig 5		1. bel. 7		1. bel. 9	
2.	O	1.	2. bel. 1	1.	2. bel. 3	1.	2. bel. 5	1.	2. bel. 7	1.	2. bel. 9
3.	C, A_z^2 C, E_z	1.		3. 1 1		3. 3		3. 1 1 3		3. 5	
4.	E_z	1.		3.	4. 2	3.	4. 1 2	3.	4. 4		4. 1 1 4
5.	A_z^2	1.	2.	3.	5.	3.	5.	3.	5.		5.
6.	C, A_z^2, A_x^2 C, A_z^2, E_x	1.				6. 2		6. 1 1		6. 3	
7.	A_z^2, A_x^2	1.	2.			6.	7.	6.	7.		
8.	A_z^2, E_x	1.			5.	6.	8. 1	6.	8. 1 1 1 2		8. 2
9.	C, A_z^3, A_x^2 C, A_z^3, E_x	1.				9. 2 1		9. 120° 1		9. 1 120° 2	
10.	A^3 A^2	1.	2.			9.	10.	9.	10.	9.	10.

10.	A^3_z, A^2_x	1.	2.			9.	10.	9.	10.	9.	10.
11.	A^3_z, E_x	1.			5.	9.		9.	11.  2	9.	11.  1
12.	C, A^3_z	1.		3.		9.		12.  3		12.  3	
13.	A^3_z	1.	2.	3.	5.	9.	10.	12.	13.	12.	13.
14.	C, A^4_z, A^2_x C, A^4_z, E_x	1.				9.				14. 	
15.	A^4_z, A^2_x	1.	2.			9.	10.			14.	15.
16.	A^4_z, E_x	1.			5.	9.			16.	14.	16.  1
17.	C, A^4_z	1.		3.		9.		17. •3 1		17.  3	
18.	A^4_z	1.	2.	3.	5.	9.	10.	17.	16.	17.	18.
19.	S_z, A^2_x	1.				9.	19.  1		7.	14.	19.  1
20.	S_z	1.		3.		9.	20.  2	17.	20.  2	17.	20.  2
21.	C, A^6_z, A^2_x C, A^6_z, E_x	1.				9.				21. •4 1	
22.	A^6_z, A^2_x	1.	2.			9.	10.			21.	22.
23.	A^6_z, E_x	1.			5.	9.			16.	21.	
24.	C, A^6_z	1.		3.		9.		17.		21.	
25.	A^6_z	1.	2.	3.	5.	9.	10.	17.	16.	21.	22.
26.	$A^3_z A^2_x, E_z$	1.				9.			10.	21.	26.  1
27.	A^3_z, E_z	1.		3.		9.			27.  2	21.	27.  2
28.	C, A^4_x, A^4_y	1.								28.  1	
29.	A^4_x, A^4_y	1.	2.							28.	29.
30.	$S_x \sim S_y$	1.							7.	28.	
31.	$C, A^2_x \sim A^2_y \sim A^2_z$	1.						6.		28.	
32.	$A^2_x \sim A^2_y \sim A^2_z$	1.	2.					6.	7.	28.	29.
	Isotropie-z-Achse	1.	2.	3.	5.	9.	10.	17.	16.	21.	22.
	Komplette Isotrop.	1.	2.								

E. Waelsch.

Seite
[illegible]tski. Über d[illegible] des Wasserstoffs. (Hierzu [illegible]) 551
[illegible]rnfeld und K. L. Wolf. Berichtigung zu der Arbeit [illegible] der klassischen Dispersionsformel an einatomigen [illegible] Dämpfen" 567
[illegible] Über die Bestimmung der Kompressibilität [illegible] Flüssigkeiten 571
[illegible] v. Hippel. Experimentelle Untersuchung des Thermo[illegible] 590
[illegible] Zum Prinzip der mechanischen Transformation[illegible] ([illegible]hypothese) 619
[illegible] Über die Bestimmung der langwelligen [illegible] Flächen an Quecksilber 629

[illegible] der Annalen wird von den umseitig genannten Herren [illegible] Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien [illegible] Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse [illegible]

[illegible] die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in [illegible] Druck für sie verwendeten Raum nicht zu [illegible]

[illegible] von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, [illegible] bekannt gegeben werden.

[illegible] liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible] werden, so muß dies [illegible] an die Druckerei auf deren [illegible] die Sonderabdrücke betreffen[illegible] an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

[illegible] der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die [illegible]

[illegible] die Annalen bestimmten Abhand[illegible] der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] sorgfältiger Ausführung der [illegible] (nicht in das Manu[illegible] möglichst in den [illegible] recht genau [illegible]

1925. № 6.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Über die Balmerserie des Wasserstoffs;*

von L. Janicki.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Tafel IX.)

Zahlreich sind die Untersuchungen der Feinstruktur der Quecksilber- und Wasserstofflinien. Während das Interesse für die Quecksilberlinien durch die große Zahl der Komponenten geweckt wurde, waren es hauptsächlich Gründe theoretischer Art, die immer wieder die Aufmerksamkeit auf die Struktur der Balmerlinien lenkten, besonders als sich aus der Theorie von Sommerfeld bestimmte Zahlen für die Abstände der Komponenten ergeben hatten.

Eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen an den Balmerlinien nebst einer Erörterung der Fehlerquellen bei der Messung enger Dubletts hat Lau[1]) gegeben. Wegen der Wichtigkeit genauer Messungen von engen Doppellinien sei in bezug auf die hierbei auftretenden Schwierigkeiten das folgende kurz ausgeführt. Sind die Abstände zweier Spektrallinien sehr gering, oder reicht die auflösende Kraft des verwendeten Spektroskops gerade noch aus, um Linien als mehrfach zu erkennen, so überlagern sich die Wellen und ihre Intensitätsmaxima rücken zusammen. Neben diesem Schrumpfungseffekt sind andererseits zwei Verbreiterungsursachen wirksam. Werden kleine Dublettabstände subjektiv mit dem Fadenkreuz ausgemessen, so erhält man die Abstände zu groß, da dem Auge die stärkste Schwärzung in der Nähe des steilsten Schwärzungsabfalls zu liegen scheint. Endlich kommt noch der photographische Effekt in Betracht: das Maximum der Schwärzung entsteht an den Außenrändern enger Dubletts, d. h. an den Stellen der stärkeren Konzentration des Entwicklers.

Je nachdem der eine oder andere Effekt stärker in Erscheinung tritt und seine Bedeutung vernachlässigt oder unterschätzt wird, müssen sich beim Messen eng benachbarter

---

[1]) E. Lau, Physik. Zeitschr. 25. S. 60. 1924.

Spektrallinien starke Unterschiede ergeben. Es sei hier auf die oben erwähnte Tabelle von Lau hingewiesen. Kürzlich sind von G. M. Shrum[1]) die Abstände der Komponenten von H_α bis H_ε gemessen worden. Er findet wesentlich höhere Werte als Gehrcke und Lau[2]) und erblickt in seinen Messungen eine Bestätigung der Theorie von Sommerfeld. Diese Diskrepanz ist deswegen besonders bemerkenswert, weil bei beiden Arbeiten eine Lummer-Gehrcke-Platte von nahezu gleichen Größenverhältnissen verwendet und durch Kühlung weiter Spektralröhren in flüssiger Luft eine beträchtliche Schärfe der Balmerserienlinien erreicht wurde. Shrum teilt in einer Tafel die Aufnahmen von H_α bis H_ε mit, die er gleichzeitig zu beiden Seiten seiner planparallelen Platte von 0,448 cm Dicke erhalten hatte. Vergleicht man die von Shrum gemessenen Abstände (siehe Tabelle 1) mit den theoretischen Sommerfeldschen Werten, so sieht man, daß die Zahlen von Shrum erst größer und dann wieder etwas kleiner werden, als die Theorie es verlangt. Der größte Wert, der noch über den Sommerfeldschen hinausgeht, wird für H_γ gefunden; diese Linie ist, wie aus der Reproduktion hervorgeht, am stärksten exponiert: der Gang in den Zahlen geht mit der Schwärzung parallel. Dieser Umstand weist darauf hin, daß bei der Messung der Abstände die oben erwähnten Einflüsse eine Rolle gespielt haben.

Tabelle 1.

	Gehrcke u. Lau		Shrum		Sommerfeld[3])	
	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
H_α	0,126	0,293	0,143	0,332	$0{,}157_2$	0,365
H_β	$0{,}071_2$	0,301	0,085	0,360	$0{,}086_3$	0,365
H_γ	$0{,}055_7$	0,296	0,070	0,372	$0{,}068_8$	0,365
H_δ			0,061	0,363	$0{,}061_4$	0,365
H_ε			0,055	0,349	$0{,}057_5$	0,365

Die von Shrum mitgeteilten Photographien sind so hervorragend, daß es möglich war, die Schwärzungskurven mit dem Koch-Goosschen Registrierphotometer aufzunehmen

---

1) G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 259. 1924.

2) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 67. S. 388. 1922.

3) Unter Berücksichtigung des Auswahlprinzips wären diese Zahlen zu verkleinern, und zwar bei H_α um 10 Proz., bei H_β um 4 Proz., bei H_γ um 2 Proz. H_δ um 1 Proz.

und so vollkommen objektiv und frei von physiologischen Einflüssen die Messungsresultate nachzuprüfen. Shrum hatte subjektiv an einem Komparator die Dublettabstände gemessen. In der Tafel IX sind die von mir erhaltenen Schwärzungskurven von H_α, H_β und H_γ der Tafel von Shrum wiedergegeben. Die Abstände der Maxima dieser Kurven wurden auf dem Spektrokomparator ausgemessen, und die Wellenlängendifferenzen der Komponenten von H_α, H_β und H_γ berechnet. Die Kurvenmaxima der Interferenzbilder jeder der beiden Seiten der planparallelen Platte wurden für sich zur Berechnung verwandt.

Zur Berechnung der Wellenlängendifferenzen diente eine quadratische Formel. Die Zufügung eines kubischen Gliedes und die Hartmannsche Interpolationsformel ergaben im wesentlichen die gleichen Resultate, die Abweichungen betrugen maximal 0,0003 Å.-E., daraus geht hervor, daß die quadratische Formel für die Berechnung ausreichend ist. Die gemessenen Abstände wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen.

Tabelle 2.

	H_α		H_β		H_γ	
	linke Seite der Figur	rechte Seite der Figur	linke Seite der Figur	rechte Seite der Figur	linke Seite der Figur	rechte Seite der Figur
1	$0{,}129_1$	$0{,}131_6$	$0{,}078_6$	$0{,}075_7$	$0{,}059_6$	$0{,}065_1$
2	$0{,}135_6$	$0{,}132_2$	$0{,}078_3$	$0{,}076_8$	$0{,}062_3$	$0{,}063_2$
3	$0{,}136_7$	$0{,}132_2$	$0{,}078_0$	$0{,}076_7$	$0{,}063_5$	$0{,}061_9$
4	$0{,}135_5$	$0{,}131_8$	$0{,}077_7$	$0{,}076_6$	$0{,}064_1$	$0{,}060_8$
5	$0{,}132_9$	$0{,}131_0$	$0{,}077_3$	$0{,}076_1$	$0{,}064_2$	$0{,}059_9$
6	$0{,}129_2$	$0{,}130_2$	$0{,}076_9$	$0{,}075_3$	$0{,}063_8$	$0{,}059_1$
7			$0{,}076_4$	$0{,}074_4$	$0{,}063_2$	$0{,}058_7$
8			$0{,}076_0$	$0{,}073_3$	$0{,}062_3$	$0{,}058_1$
9					$0{,}061_3$	$0{,}058_0$
10					$0{,}060_0$	$0{,}057_7$
Mittel	$0{,}133_2$	$0{,}131_5$	$0{,}077_4$	$0{,}075_6$	$0{,}062_4$	$0{,}060_2$

In der Tabelle 2 sind die von mir erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. In diesen Zahlen ist der subjektive Fehler, wie er bei der direkten Ausmessung mit dem Fadenmikrometer auftritt, vermieden. Vergleicht man meine Mittelwerte (Tab. 2) mit den Messungen von Shrum (Tab. 1), so ergibt sich, daß die Shrumschen Werte ungefähr 10 Proz. größer sind als die Mittelwerte meiner Messungen; auch der größte Wert jeder

Reihe von H_α bis H_γ ist wesentlich kleiner als der entsprechende Wert von Shrum.

In den Zahlen der Tabelle 2 sind noch die beiden anderen Fehlerquellen, nämlich der photographische und der Schrumpfungseffekt, enthalten. In jeder Reihe zeigt sich ein beträchtlicher Gang; dies beweist das Vorhandensein von systematischen Fehlern. Die Schwärzungen der beiderseits der Lummer-Gehrcke-Platten aufgenommenen Interferenzen sind ungleich; ferner ist das erste Maximum einer jeden Linie schwächer als die zweiten und folgenden Maxima (vgl. Taf. IX). Daher ist zu vermuten, daß der photographische Effekt, der eine Vergrößerung der Wellenlängendifferenz bewirkt, bei dem ersten Maximum sich weniger bemerkbar macht, im Gegensatz zu der zweiten und den folgenden Ordnungen, die stark exponiert sind. Andererseits werden die Abstände der Maxima, je kleiner der Austrittswinkel der interferierenden Strahlenbündel wird, um so enger, die Trennung der Komponenten wird immer undeutlicher. Daher wird der Schrumpfungseffekt in den höheren Ordnungen, d. h. bei kleinerem Austrittswinkel, sich stärker bemerkbar machen, so daß infolge des Zusammenwirkens beider Effekte die gemessenen Abstände immer kleiner werden müssen. Den photographischen Effekt seiner Größe nach abzuschätzen, ist schwierig, da die Aufnahmen mehrfach voneinander abphotographiert sind. Es darf aber die Vermutung ausgesprochen werden, daß die ersten Werte der Tabelle 2, die im allgemeinen kleiner als die folgenden sind, die wahrscheinlichsten sind. Denn der photographische Effekt ist hier gering, und die Trennung der Komponenten ist am größten; eine Überlagerung der beiden Wellen findet, wie Gehrcke und Lau[1]) an H_α bei der Verwendung einer Platte von etwa gleicher Dicke nachgewiesen haben, noch nicht statt. Zugunsten der kleineren Werte sprechen auch die interferometrischen Messungen von H_α, bei denen alle angeführten Fehlerquellen ausgeschaltet sind; diese Messungen schwanken zwischen 0,124 Å.-E. (Paschen und Meissner)[2]) und 0,132 Å.-E. (Ebert[3]), Fabry und Buisson).[4])

---

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 74. S. 574. 1924.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 933. 1916.
3) H. Ebert, Wied. Ann. 43. S. 790. 1891.
4) Ch. Fabry u. Buisson, Compt. rend. 154. S. 1501. 1912.

Man kann nunmehr die Frage aufwerfen, ob außer den drei oben erörterten, bei der Messung enger Dubletts auftretenden Fehlerquellen noch andere, der Lummer-Gehrcke-Platte eigentümliche Einflüsse sich geltend machen. Es wurden in ähnlicher Weise wie bei den Shrumschen Photographien die mit einer 0,5 cm dicken Platte von Zeiss aufgenommenen Interferenzbilder der grünen Kadmiumlinie λ 5086 vergrößert, photometriert und gemessen. Diese Linie besitzt einen schwachen Trabanten. Auch hier zeigt sich ein Gang in den Zahlen, trotzdem es sich um zwei gut getrennte Linien handelt, von denen die eine stark und breit, die andere schwach und schmal ist. Eine Messung der Halbbreiten (vgl. Tab. 3) ergab für die Komponenten ein rasches Anwachsen, das bei der Hauptlinie für die 9. Ordnung bereits 100 Proz., für die schwache Komponente 50 Proz. beträgt.

Tabelle 3.

Cd λ 5086.

	Ordnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\Delta\lambda$	$0{,}078_3$	78_2	78_3	78_0	77_8	77_6	77_3	76_9	76_5
Halbbreite	Hauptlinie	0,029	34	41	46	52	55	59	62	62
	Trabant	—	0,016	16	16	17	17	20	20	23

Die Interferenzen der Lummer-Gehrcke-Platten entstehen unabhängig von der Spaltbreite des Spektroskops, sie geben also die in der Lichtquelle begründete wahre Breite der Spektrallinie wieder, aber nur in den ersten Ordnungen, in denen der Reflexionskoeffizient noch nahezu gleich Eins ist; hier sind die zur Interferenz gelangenden Strahlen ungefähr gleichstark. Wird aber in den folgenden höheren Ordnungen der Reflexionskoeffizient beträchtlich kleiner als Eins, so werden die zwischen den Hauptmaxima befindlichen Nebenmaxima zwar verwaschener, aber besonders in der Nähe der Hauptmaxima stärker und verbreitern diese. Für planparallele Glasplatten von etwa 0,5 cm Dicke, wie sie von Gehrcke und Lau und von Shrum verwendet worden sind, liegt bei einem Austrittswinkel von 88° im Rot das 5. Maximum, im Dunkelblau das 8. Maximum. Für 15 interferierende Strahlenbündel, entsprechend den hier vorliegenden Fällen, hat E. Gehrcke[1]) die Intensitätsverteilungen angegeben, die zu den Reflexionskoeffizienten 1,0 und 0,9, entsprechend den Austrittswinkeln von 90° und 88° gehören. Hieraus ist ersichtlich, daß wegen des stärkeren Auftretens der Nebenmaxima bei den zu kleineren Austrittswinkeln gehörigen Interferenzen eine Verbreiterung der Interferenzen und infolgedessen ein scheinbares Zusammenrücken zweier enger Wellen vorhanden sein muß. Es ergibt sich also, daß selbst bei der Cd-Linie λ 5086 zur Messung nicht mehr als 4 bis 5 Ordnungen benutzt werden dürfen, wenn man die gemessenen Zahlen ohne Korrektur verwenden will.

---

[1]) E. Gehrcke, Die Anwendungen der Interferenzen in der Spektroskopie und Metrologie, S. 67 u. 68, 1906.

Aus den obigen Darlegungen möchte ich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die von Shrum angegebenen Messungsresultate, welche in der Tab. 1 wiedergegeben sind, bedürfen einer Korrektur, um sie von den Einflüssen des Schrumpfungseffektes, des physiologischen und photographischen Verbreiterungseffektes zu befreien.

2. Die von Shrum mitgeteilten Wiedergaben seiner photographischen Aufnahmen lassen eine objektive Photometrierung mit dem Koch-Goosschen Registrierphotometer zu. Benutzt man diese objektiven Registrierkurven zur Messung der Dublettabstände, so ergeben sich kleinere Werte, als sie von Shrum gefunden worden sind. Diese kleineren Werte haben eine größere Wahrscheinlichkeit für sich als die größeren von Shrum.

3. Für die wahrscheinlichsten Werte, die sich aus den Shrumschen Aufnahmen ergeben, erachte ich die folgenden: $\Delta \lambda = 0{,}130$ Å.-E. für H_α, $\Delta \lambda = 0{,}076$ Å.-E. für H_β und $\Delta \lambda = 0{,}060$ Å.-E. für H_γ; die entsprechenden $\Delta \nu$ cm^{-1}-Werte sind: 0,302, bzw. 0,322, bzw. 0,318.

4. Hiernach sind auch die Beobachtungen von Shrum im Sinne des von Gehrcke und Lau gefundenen $\Delta \nu = 0{,}29_6$ zu deuten, während der theoretische Wert $\Delta \nu = 0{,}365$ keine Bestätigung in den Beobachtungen findet.

(Eingegangen 6. Januar 1925.)

2. *Berichtigung zu der Arbeit: „Prüfung der klassischen Dispersionsformel an einatomigen Gasen und Dämpfen“;*

von K. F. Herzfeld und K. L. Wolf.

Leider ist in unserer im Titel erwähnten Arbeit ein Irrtum unterlaufen, auf den uns Herr Prof. J. Koch freundlich aufmerksam gemacht hat. Da uns die Originalarbeit von Hrn. J. Koch nicht zugänglich war, hatten wir uns an die Zusammenstellung der Zahlen in dem Buche von Stanislaw Loria, „Die Lichtbrechung in Gasen“, Braunschweig 1914, gehalten. Die betreffende Tabelle auf S. 50 dieses Buches ist durch Druckfehler vollkommen entstellt. Dementsprechend ist unsere Bemerkung über die vermutliche Fehlergrenze der Kochschen Messungen, die sich auf die bei Loria gedruckten Zahlen stützte, zu streichen (S. 76 unserer Arbeit, Zeile 2 bis 5 von oben). Der wirkliche Fehler beträgt höchstens 7 Einheiten der 9. Stelle. Allerdings lassen sich jetzt die Cuthbertsonschen Werte nicht mehr mit denen von Koch in einer Formel zusammenfassen, wie Koch selbst bemerkt. S. 77, 78 und 79 unserer Arbeit ist daher durch folgenden Text zu ersetzen:

Tabelle 1.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^7$ beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber.	Differenz ber. — beob.	Beobachter
6438	348,63	348,64	+ 0,01	Cuthbertson
5790	349,17	349,15	− 0,02	„
5461	349,50	349,49	− 0,01	„
5462	349,25	349,49	+ 0,24	Koch
5086	349,92	349,95	+ 0,03	Cuthbertson
4917	349,89	350,21	+ 0,32	Koch
4800	350,40	350,39	− 0,01	Cuthbertson
4109	351,39	351,83	+ 0,44	Koch
3985	351,73	352,10	+ 0,37	„
3342	353,96	354,65	+ 0,69	„
2926	356,24	357,22	+ 0,98	„
2858	356,72	357,74	+ 1,02	„
2577	359,16	360,44	+ 1,28	„
2465	360,46	361,79	+ 1,33	„
2379	361,46	362,97	+ 1,51	„
2303	362,58	364,14	+ 1,56	„

Es wurde nun versucht, auf Grund der Messungen von Koch, eine eingliedrige Formel abzuleiten. Eine solche ergab sich in der Form:

$$(2a) \qquad n - 1 = \frac{1.3314 \cdot 10^{27}}{38423 \cdot 10^{27} - \nu^2}.^{1)} \qquad \lambda_0 = 484{,}0 \text{ Å.-E.}$$

Die Formel gibt die Beobachtungen innerhalb der von Koch angegebenen Fehlergrenzen wieder[2]), wie aus Tab. 2a ersichtlich ist.

Tabelle 2a.

λ Å.-E.	$(n-1) \cdot 10^7$ beob.	$(n-1) \cdot 10^7$ ber. n. Formel 2a	Differenz ber. — beob.	Beobachter
2303	362,58	362 53	− 0,05	Koch
2379	361,46	361,47	+ 0.01	„
2448	360,63	360,61	− 0,02	„
2465	360,46	360,41	− 0,05	„
2536	359,59	359.62	+ 0,03	„
2577	359,16	359,18	+ 0,02	„
2676	358,27	358.22	− 0,05	„
2754	357,60	357,56	− 0.04	„
2761	357,49	357,50	+ 0,01	„
2858	356,72	356,75	+ 0 03	„
2894	356,46	356,47	+ 0.01	„
2926	356,24	356,27	+ 0,03	„
2968	356,05	355,98	− 0,07	„
3342	353,96	353,94	− 0,02	„
3545	353,13	353,09	− 0,04	„
3681	352,54	352,61	+ 0,07	„
3861	351,97	352,05	+ 0,08	„
4109	351,39	351,39	0,00	„
4917	349 89	349,91	+ 0,02	„
5462	349,25	349,25	0,00	„
4800	350,40	350,08	− 0,32	Cuthbertson
5461	349,50	349,25	− 0,25	„
6438	348,63	348,48	− 0,15	„
∞	—	346,51	—	—

Formel 2a gibt also mit einer Eigenfrequenz, die 19 Å.-E. ultravioletter ist als die Seriengrenze (503 Å.-E.), die Beobachtungen gut wieder. In dieser Formel tritt aber die Resonanzlinie, die bei 584,4 Å.-E. liegt, überhaupt nicht auf. Es ist daher zu prüfen, ob nicht eine zweigliedrige Formel, in der

---

1) J. Koch gibt eine Formel: $\frac{2}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = 28860{,}8 - \frac{67{,}768 \cdot 10^{-8}}{\lambda^2}$ und berechnet aus den Konstanten dieser Formel λ_0 zu 485 Å.-E.

2) Die drei in der Tabelle angeführten Cuthbertsonschen Werte zeigen deutlich einen Gang gegen unsere Formel.

die eine Eigenwellenlänge der Resonanzlinie entspricht, die Messungen ebenso gut darstellt.

Wir suchen demnach eine Formel:

$$n-1=\frac{C_1}{\nu_1^2-\nu^2}+\frac{C_2}{\nu_2^2-\nu^2},$$

in der das erste Glied von der Resonanzlinie, das zweite von einer ultravioletteren Wellenlänge herrühren soll. C_1, C_2 und ν_2 sind die Unbekannten, die so bestimmt wurden, daß sich die berechnete der beobachteten Kurve möglichst eng anschließt. Auf diesem Wege wurden die folgenden beiden Formeln gefunden:

$$(2\mathrm{b})\qquad n-1=\frac{0{,}03579\cdot 10^{27}}{26352\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{1{,}2984\cdot 10^{27}}{39003\cdot 10^{27}-\nu^2}$$

$$\text{mit}\left\{\begin{aligned}\lambda_1&=584{,}4\ \text{Å.-E.}\\ \lambda_2&=480{,}4\ \text{Å.-E.}\end{aligned}\right.,$$

$$(2\mathrm{c})\qquad n-1=\frac{0{,}55200\cdot 10^{27}}{26352\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{1{,}9840\cdot 10^{27}}{144730\cdot 10^{27}-\nu^2}$$

$$\text{mit}\left\{\begin{aligned}\lambda_1&=584{,}4\ \text{Å.-E.}\\ \lambda_2&=249{,}4\ \text{Å.-E.}\end{aligned}\right..$$

Die Resultate der beiden Formeln gibt Tab. 2b und 2c.

Tabelle 2b und 2c.

λ Å.-E.	$(n-1)\cdot 10^7$ beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber. nach Formel (2b)	Differenz ber. — beob.	$(n-1)\cdot 10^7$ ber. nach (Formel 2c)	Differenz ber. — beob.	Beobachter
2303	362,58	362,58	0,00	362,60	+ 0,02	Koch
2379	361,46	361,50	+ 0,04	361,52	+ 0 06	„
2448	360,63	360,63	0,00	360,65	+ 0.02	„
2465	360,46	360,43	– 0,03	360,43	– 0,03	„
2536	359,59	359,63	+ 0,04	359,65	+ 0,06	„
2577	359,16	359,20	+ 0,04	359,20	+ 0,04	„
2676	358,27	358,24	– 0,03	358,25	– 0,02	„
2754	357,60	357,57	– 0,03	357,57	– 0,03	„
2761	357,49	357,51	+ 0,02	357,50	+ 0,01	„
2858	356,72	356,76	+ 0,04	356,74	+ 0,02	„
2894	356,46	356,48	+ 0,02	356,47	+ 0,01	„
2926	356,24	356,27	+ 0,03	356,25	+ 0,01	„
2968	356.05	355,99	– 0,06	355,97	– 0,08	„
3342	353,96	353,93	– 0,03	353,94	– 0,02	„
3545	353,18	353,09	– 0,04	353,08	– 0,05	„
3681	352,54	352,59	+ 0,05	352.60	+ 0,06	„
3861	351,97	352,03	+ 0 06	352.04	+ 0,07	„
3955	351,73	351,69	– 0,04	351.70	– 0,03	„
4109	351,39	351,38	– 0,01	351,38	– 0,01	„
5462	349,25	349,24	– 0,01	349,26	+ 0,01	„
∞	—	346,49	—	346,52	—	„

Beide Formeln geben die Beobachtungen ebensogut wieder wie Formel 2a.

Die an Fig. 2 bis 2c notwendigen Änderungen sind aus den Tabellen ersichtlich, so daß sich eine neue Figur erübrigt.

Auf S. 80 ist der erste Absatz zu streichen. In Tab. 2d heißen jetzt alle drei Zahlen für n^2_∞ : 1,00006930. In der vorletzten Zeile dieser Seite sind 6 bzw. 200 Å.-E. durch 23 bzw. 254 Å.-E. zu ersetzen.

An den aus den Formeln gezogenen Schlüssen ändert sich nichts. Dieselben scheinen vielmehr durch die bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung noch gesicherter als ursprünglich. In den späteren Teilen unserer Arbeit sind daher nur noch folgende Änderungen nötig:

Auf S. 89 lauten die Zahlen der ersten Spalte (Helium) jetzt: 1,77; 1,60; 1,61; 1,61; 1,21; 1,33; 1,30; 0,036; 1,98; 0,55; 34992; 38423; 39003; 144730.

In Tab. 6 lauten die Zahlen für Helium: 1,11; 1,22; 0,033; 0,501; 1,19; 1,82.

Auf S. 92 sind die ersten drei Zahlen für Helium zu ersetzen durch: 484,0; 480,4; 249,4.

Auf S. 93, Z. 3 von oben steht jetzt: He 23 Å.-E.; Z. 7 von oben: He 254 Å.-E. Z. 12 von unten: 100 Å.-E.

Auf S. 95 Tab. 8b lautet die Zahl für Helium 346,5.

Endlich fällt auf S. 103, Z. 1 von oben der Satz über Helium fort.

Zu S. 82 sei noch auf die Arbeit von M. Rusch[1]) aufmerksam gemacht, der die Brechung von Argon im Sichtbaren gemessen hat. Seine Werte liegen zwischen denen von Burton und Cuthbertson. Er hat auch Dispersionsformeln aufgestellt.

In Tab. 7, S. 92 seien noch ergänzend nachgetragen[2]):

	Ionisierungssp. in Å.-E.	Resonanzlinie in Å.-E.
Kr	928	1246
Xe	1073	1487

---

1) M. Rusch, Ann. d. Phys. 70. S. 373. 1923.

2) G. Hertz, Naturwissenschaften 12. S. 1211. 1924.

(Eingegangen 2. Februar 1925.)

3. *Über die Bestimmung der Kompressibilität einiger organischer Flüssigkeiten;*

von Karl Schmidt.

(Auszug aus der Freiburger Dissertation vom März 1924.)

Röntgen hat die wirkliche Kompressibilität des Wassers mit großer Genauigkeit bestimmt [II][1], es ist daher möglich, nunmehr durch relative Messungen die entsprechende Konstante auch für andere Flüssigkeiten zu ermitteln. Auf diese Weise hat schon Röntgen die Kompressibilität einiger Flüssigkeiten bestimmt [I und III]; nach dem Verfahren, welches er hierzu ausgearbeitet hatte, wurden auch meine Messungen durchgeführt. Ich kann mich daher bei Darstellung der Methode und Beschreibung der Apparatur auf die Angabe kleiner Abänderungen beschränken, welche sich als zweckmäßig erwiesen. Untersucht wurden: n-Hexan, Nitrobenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Chloroform, Toluol, o-Nitrotoluol und von Toluidin die o- und m-Verbindung. Sie waren größtenteils von C. A. F. Kahlbaum neu bezogen worden und konnten daher als genügend rein für meine Versuche betrachtet werden. Das Chloroform, welches bereits vorrätig war, wurde nach dem Gattermannschen Verfahren gereinigt. Als Dichte fand ich folgende für +18,0° bezogen auf Wasser von +4° geltenden Werte:

Tabelle 1.

Nitrobenzol	1,2065
n-Hexan	0,6872
Brombenzol	1,4970
Chlorbenzol	1,1065
Chloroform	1,4916
Toluol	0,8679
o-Nitrotoluol	1,1657
m-Toluidin	0,9916
o-Toluidin	1,0011

---

[1] Die im Text häufig verwendeten Abhandlungen von Röntgen werde ich mit den Nummern I—III bezeichnen:

I: W. C. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. 29. S. 115—213. 1886.
II: „ „ „ „ 33. S. 644—660. 1888.
III: „ Wied. Ann. 44. S. 1—23. 1891.

§ 1. Methode.

In einem Kompressionszylinder waren zwei Piezometer eingebaut, von denen das eine, im folgenden stets mit I gekennzeichnete, das Vergleichswasser, das andere (II) die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt. Die durch Überdruck erzeugte Volumenverminderung wurde an den auf die Piezometer aufgesetzten Kapillaren abgelesen.

Bezeichnen:

bei t^0	$\varkappa$	die wirkliche Kompressibilität d. untersuchten Flüssigkeit,
	$\varkappa'$	„ „ „ des Wassers,
	$\varkappa_0$	„ „ „ „ Piezometerglases,
	v_1, v_2	„ Volumina der Piezometer I und II,
	q_1, q_2	„ entsprechenden Kapillarenquerschnitte,
	dh_1, dh_2	„ durch dieselbe Druckzunahme (bei allen Versuchen dieser Arbeit von 1 auf 8 at) erzeugten und in den Kapillaren beobachteten Niveausenkungen,

dann ist zunächst die absolute scheinbare Kompressibilität einer Flüssigkeit bei t^0 durch $\varkappa - \varkappa_0$ definiert. Die Methode, nach welcher die Messungen ausgeführt wurden, liefert die relative scheinbare Kompressibilität $\gamma = (\varkappa - \varkappa_0)/(\varkappa' - \varkappa_0)$ unter der Voraussetzung, daß $\varkappa_0$ für beide Piezometer denselben Wert hat; es ist nämlich $\gamma = dh_{2F}/dh_{2W}$[1], wobei die Zusatzindices andeuten sollen, ob die Senkung für Wasser oder die untersuchte Flüssigkeit gilt. γ kann weiterhin in zwei Quotienten:

$$\gamma = \frac{dh_{2F}}{dh_{1W}} \cdot \frac{dh_{1W}}{dh_{2W}} = \varphi \cdot \psi$$

zerlegt werden, an denen man ohne weiteres die experimentell mögliche Bestimmbarkeit erkennt.

Man hat demnach:

1. den Quotienten $\varphi = \frac{dh_{2F}}{dh_{1W}} = \frac{\text{Niveauskg. d. Flüssigk. in Piezometer II}}{\text{Niveauskg. d. Wassers in Piezometer I}}$,

2. den Quotienten $\psi = \frac{dh_{1W}}{dh_{2W}} = \frac{\text{Niveauskg. d. Wassers in Piezometer I}}{\text{Niveauskg. d. Wassers in Piezometer II}}$,

wo alle dh_i für gleiche v_i und gleiche Druckzunahme gelten, durch Messung zu ermitteln und beide miteinander zu multiplizieren. Aus der so erhaltenen relativen Kompressibilität einer Flüssigkeit kann man dann mittels:

---

[1] dh_2, da die untersuchte Flüssigkeit sich stets in Piezometer II befand.

$$\varkappa = (\varkappa' - \varkappa_0)\gamma + \varkappa_0 \tag{1}$$

die absolute leicht berechnen, wenn $\varkappa'$ und $\varkappa_0$ bekannt sind.

§ 2. Apparatur.

Der die Piezometer enthaltende Kompressionszylinder stand zum Schutze gegen plötzliche Temperaturschwankungen fast vollständig in einem etwa 80 Liter Wasser enthaltenden tönernen Gefäß. Beleuchtung und Ablesung der Piezometerskalen wurde durch eine Kombination von drei Spiegeln ermöglicht, deren Anordnung aus Fig. 1 ersichtlich ist. Wegen des hierdurch und durch das Wasser verursachten Lichtverlustes mußte ich die Skalen mit einer Nitralampe von 4000 Kerzen beleuchten. Lampe und Fernrohr standen je 1,5 m vom Kompressionszylinder entfernt, um den Temperaturgang im Wasserbade möglichst wenig zu beeinflussen; aus dem gleichen Grunde wurde die Beleuchtung nur während der Ablesungen selbst eingeschaltet. Auch sonst waren alle nötigen Vorsichtsmaßregeln zur Konstanthaltung der Temperatur getroffen.

Die Art des Einbaus der Piezometer in den Kompressionszylinder, wie auch Ausstattung und Größe des letzteren entsprach der Röntgenschen Anordnung. Dagegen brachte ich am Piezometergestell zwei Neuerungen an, ein Manometer und ein Quecksilberthermometer für Temperaturen von + 17 bis + 19°.

Das Manometer bestand aus einem 1,5 mm weiten, mit dem offenen Ende in ein kleines Quecksilberreservoir tauchenden Glasrohr von 20 cm freier Länge. Der daran befestigte Milchglasstreifen war nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz in Atmosphären geteilt; die Teilung reichte bis 10 at. Bei der benutzten Länge des Manometerrohres differierten die der 7. und 8. at entsprechenden Teilstriche um 0 36 cm, die der 8. und 9. entsprechenden um 0,28 cm, der Abstand reichte also für eine bei 8 at bis auf 0,1 at genaue Ablesung aus. Dieses Manometer erschien mir unbedingt erforderlich aus verschiedenen Gründen. Zunächst war nämlich der mittlere Querschnitt der Piezometerkapillaren rund dreimal so groß wie derjenige, welchen Röntgen in Gebrauch hatte. Während

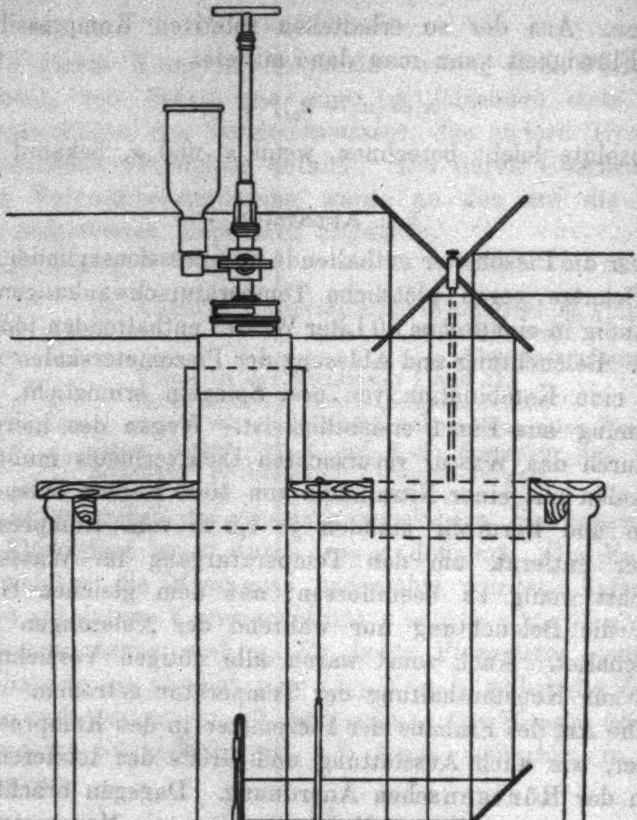


Fig. 1.

Röntgen bei 8 at Druck eine Niveausenkung von etwa 6 cm für Wasser erzielte, erhielt ich nur wenig mehr als 1 cm Senkung. Allein schon daraus ergibt sich, daß das mit Wasser gefüllte Piezometer nicht zur hinreichend genauen Orientierung über die im Kompressionszylinder herrschenden absoluten Druckverhältnisse ausreichte. Da ich ferner beim Komprimieren die Druckzunahme nicht gleichzeitig mit dem Ablesefernrohr verfolgen konnte, bedurfte ich einer im Unterwasserspiegel auch leicht mit bloßem Auge erkennbaren markanteren Niveauverschiebung als sie das mit Wasser gefüllte Piezometer darbot; eine solche lieferte eben das beschriebene Manometer.

Umständlicher war der Einbau des Thermometers. Dasselbe sollte einerseits zur Ablesung der Temperatur im Innern des Kompressionszylinders, andererseits zur Bestimmung der durch den Überdruck erzeugten und nach 15 Min. noch nicht vollkommen ausgeglichenen Kompressionswärme dienen, es mußte also auch unter Druck und unbeeinflußt durch denselben die richtige Temperatur anzeigen. Hierfür konnte ich eine Anordnung verwenden, ähnlich derjenigen, welche Röntgen beschrieben hat [III, S. 4]. Da so kleine Temperaturdifferenzen, wie sie die Kompressionswärme liefert, ermittelt werden sollten, mußten die Dimensionen des Thermometers derart gewählt werden, daß 0,01° abzulesen und 0,001° bequem und sicher zu schätzen waren. Das Thermometer, welches ich eigens für diesen Zweck anfertigen ließ, zeigte Temperaturen zwischen +16,7° und +19,3°, der Abstand zweier die $^1/_{100}$ Grade definierenden Teilstriche betrug nicht ganz 0,1 cm, es genügte also den gestellten Anforderungen.

In Fig. 2 ist die Unterbringung aller vier Skalen im Kompressionszylinder von vorn dargestellt. P_1 und P_2 bedeuten die beiden Piezometerbirnen mit den aufgesetzten Kapillaren, M das zwischen beiden am Gestell G befestigte Manometer und schließlich T das zum Schutz gegen äußeren Druck eingekapselte Thermometer, welches im folgenden zwecks Unterscheidung Kompressionsthermometer oder kurz K-Thermometer genannt werden wird.

An dieser Stelle möge auch gleich erwähnt sein, daß ich den unteren Teil des Kompressionszylinders nicht mit Quecksilber füllte. Röntgen tat dies mit der Begründung, „daß die durch Druckänderungen hervorgerufenen Temperaturdifferenzen durch Quecksilber viel rascher ausgeglichen werden als durch Wasser“ [I, S. 171]. Dies war für Röntgen zweifellos von großem Wert, da er dann die durch Kompressionswärme bedingten Korrektionen an die Niveausenkungen vernachlässigen konnte, solange Flüssigkeiten mit annähernd gleichen Ausdehnungskoeffizienten verglichen wurden [I, S. 177 u. 178]. Trifft jedoch letztere Voraussetzung nicht zu, dann ist eine genaue Bestimmung dieses nach 15 Minuten übrig gebliebenen Betrages an Kompressionswärme ebenso unbedingt erforderlich wie seine Berücksichtigung bei Berechnung der Versuche. Es bleibt sich also gleich, ob man diesen Betrag bestimmt, wenn die Piezometerbirnen in Quecksilber oder in Wasser stehen, er wird in letzterem Falle nur etwas größer sein. Röntgen fand für Quecksilber 0,0037°, meine Bestimmung, über die weiter unten ausführlicher berichtet wird, ergab für Wasser 0,0046°.

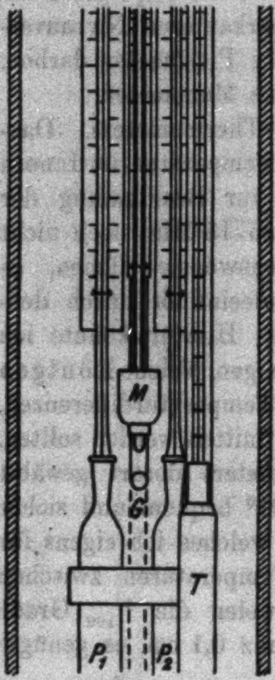


Fig. 2.

Bei jeder Füllung der Piezometer wurde das Gewicht des Inhaltes sorgfältig ermittelt und daraus mit Hilfe der für alle untersuchten Flüssigkeiten bestimmten Dichte das Volumen berechnet.

Ich erhielt auf diese Weise für Piezometer II eine stete Kontrolle einerseits des mit Wasser bestimmten Volumens bis zu einem gewissen Skalenteil, andererseits der mit dem Pyknometer bestimmten Dichte. Um den genauen Skalenteil zu finden, auf welchen die Flüssigkeit sich bei einer bestimmten Temperatur eingestellt hätte, verfuhr ich folgendermaßen.

Drei nebeneinander stehende große Glasbassins enthielten die erforderlichen Temperaturbäder. Da es sich nicht darum handelte, eine bestimmte Temperatur herzustellen, war es leicht, durch gegenseitiges teilweises Austauschen des Wassers Bäder von verschiedensten Temperaturen zu erhalten. Vor und nach jeder Kompressionsreihe — ich bezeichne damit eine Reihe von Kompressionsversuchen, welche mit einem Abstand von je $^1/_2$ Stunde aufeinander folgen, so daß eine solche Reihe aus viertelstündlichem abwechselnd bei Atmosphärendruck und Überdruck ausgeführten Niveauablesungen besteht — brachte ich das Piezometergestell nebst dem *K*-Thermometer abwechselnd in die einzelnen Temperaturbäder, in welche es bis zur halben Höhe der Skalen eintauchte, und wartete jedesmal, bis der Temperaturausgleich zwischen Piezometern und Bad beendet war. Darauf las ich den Stand der Niveaus und die Temperatur am *K*-Thermometer ab. Um zu vermeiden, daß der aus dem Temperaturbad herausragende Teil der Kapillaren durch die Körperwärme beeinflußt würde, hatte ich das Fernrohr für diese Ablesungen zwei Meter von den Piezometern entfernt aufgestellt.

Ein Vergleich der Ablesungen vor und nach der Kompressionsreihe entschied zunächst, ob die Füllungen der Piezometer sich im Laufe der Kompressionen infolge Undichtigkeiten an den Stöpseln verändert hatten. Da ich ferner die in die Piezometerkapillaren eingeätzten Marken an den dahinter befindlichen Skalen sowohl im Kompressionszylinder nach Einführung und vor Herausnahme als auch im Temperaturbad vor und nach der Kompressionsreihe jeweils, im ganzen also viermal, ablas, konnte ich mit Sicherheit feststellen, ob und wann eine Skala sich bezüglich ihrer Kapillare verschoben hatte.

Ich erhielt also durch die Ablesungen in den Temperaturbädern für jede Flüssigkeit eine Anzahl von Niveauständen mit den zugehörigen Temperaturen; aus diesen berechnete ich durch Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate das Niveau h als Funktion der Temperatur. Bei dem in Frage kommenden kleinen Temperaturintervall genügten zwei Konstanten, so daß ich für jede Füllung eine Gleichung:

$$h_t = h_0 + a \cdot t \tag{2}$$

erhielt, aus welcher ich mit großer Genauigkeit das Niveau für beliebige Temperaturen berechnen konnte, und welche mir gleichzeitig die zur Berechnung der Korrektion wegen Kompressionswärme erforderliche scheinbare Ausdehnung a der Flüssigkeit lieferte.

An jede Niveauablesung war die Kaliberkorrektion Δ_1 anzubringen, bei Berechnung der Kompressionsversuche ferner an jede einem Druck von 8 at entsprechende Niveausenkung erstens eine gewisse Korrektion Δ_2 wegen der an der inneren Kapillarwandung haftenbleibenden Flüssigkeit, zweitens eine vom Ausdehnungskoeffizienten der betreffenden Flüssigkeit abhängende Korrektion Δ_3 wegen der 15 Min. nach erfolgter Kompression übriggebliebenen Kompressionswärme.

Zur Bestimmung der ersten von diesen drei Korrektionen wurden die beiden Kapillaren mit den 20 cm langen in Millimeter unterteilten Skalen nach der Methode von Thiesen von Zentimeter zu Zentimeter kalibriert, die Zwischenwerte graphisch interpoliert und für den Gebrauch tabellarisch zusammengestellt. Als mittlerer Querschnitt im kalibrierten Intervall ergab sich für Kapillare I: $q_1 = 0{,}00926588$ qcm, für Kapillare II: $q_2 = 0{,}00956350$ qcm.

Die ungleich schwieriger zu ermittelnde Korrektion Δ_2, die ich textlich der Kürze halber Korrektion wegen „Adhäsion“ nennen werde, bestimmte ich zunächst wie Röntgen [III, S. 3] nur mit dem Unterschiede, daß ich eine bezüglich der Dimensionen genau gleiche Reservekapillare verwendete, und erhielt für die ersten drei Flüssigkeiten folgende Werte:

Tabelle 2.

Wasser	0,0041 ± 0,0009	Skalenteile/1 cm Senkung
Nitrobenzol . . .	0,0050 ± 0,0008	„
n-Hexan	0,0079 ± 0,0014	„

Röntgen hatte schon betont [III, S. 3], daß die Übereinstimmung seiner Einzelmessungen untereinander sehr zu wünschen übrig ließ, und deshalb für spätere Versuche empfohlen, weitere Kapillaren zu verwenden[1]), da sich der Einfluß einer Unsicherheit von Δ_2 auf das Endresultat proportional $1/q$ bemerkbar macht. In den mittleren Fehlern von Tab. 2 kommt diese Tatsache trotz der benutzten größeren Kapillarquerschnitte ebenfalls zum Ausdruck.

---

1) W. C. Röntgen benutzte Kapillaren mit $q = 0{,}0036$ qcm.

Es empfiehlt sich, den von Röntgen für Wasser erhaltenen Wert mit dem meinigen zu vergleichen. Zu dem Zwecke muß der Röntgensche Wert[1]) jedoch erst auf die von mir benutzte Kapillare reduziert werden; nimmt man hierfür die angegebenen Querschnitte, so ergibt sich für den von Röntgen gewonnenen und auf meine Kapillare reduzierten Wert 0,004 in guter Übereinstimmung mit dem von mir gemessenen Wert.

Insoweit schien also zu irgendwelchen Bedenken gegen die Methode keinerlei Veranlassung zu bestehen. Dagegen bemerkte ich bei n-Hexan eine Erscheinung, die zu außerordentlich hohen systematischen Fehlern Veranlassung sein kann. Es zeigte sich nämlich, daß der in den gebogenen Teil der Kapillare eingezogene Flüssigkeitsfaden auch dann stetig kürzer wurde, wenn ich ihn sich selbst überließ, also nicht vorher in den langen Schenkel hinaufzog. Von der Geschwindigkeit, mit der diese Verkürzung fortschritt, erhält man eine Vorstellung, wenn man beachtet, daß der Hexanfaden in einer Viertelstunde durchschnittlich um die Hälfte der oben mitgeteilten Korrektion kürzer wurde, wie daraufhin angestellte Messungen ergaben. Bedenkt man ferner, daß der Faden sich während der ebenfalls eine Viertelstunde dauernden Adhäsionsbestimmung um den gleichen Betrag verkürzen muß, so sieht man, daß der hierbei erhaltene Wert für Δ_1 durch die genannte Erscheinung bedeutend verfälscht wird, für deren Erklärung man offenbar nur folgendes anführen kann: Das n-Hexan, welches bekanntlich einen niederen Siedepunkt hat, verdunstet schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch; diese rasche Verdunstung wird daher auch an der freien Oberfläche des Hexanfadens auftreten, dessen Enden sich beim Versuch in den offenen Schenkeln der Kapillare befinden, ganz abgesehen davon, daß von der an der inneren Kapillarwand des langen Schenkels haftenbleibenden Flüssigkeit nur ein kleiner Teil in den 15 Min. Versuchsdauer zurückfließen kann, da der größere verdunstet und nicht ausschließlich a conto der Adhäsion zu rechnen ist. Weil weiterhin die Größe der Verdunstung bei verschiedenen Flüssigkeiten im allgemeinen auch verschieden

---

1) 0,006.

ist, ergibt sich, daß der Betrag, um den eine Adhäsionsbestimmung in obiger Weise verfälscht wird, für jede Flüssigkeit ein anderer sein muß.

Ich stellte mir deshalb die Aufgabe, die beschriebene Art der Adhäsionsbestimmung so abzuändern, daß ich die Adhäsion möglichst unter den gleichen Bedingungen messen konnte, unter denen dieselbe sich bei den Kompressionsversuchen äußert, und versuchte den gestellten Forderungen durch die in Fig. 8 gezeigte Anordnung gerecht zu werden. Sie besteht im wesentlichen aus der Ringleitung *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, in welche bei *a* die Kapillare und bei *b* eine Pumpe eingeschaltet ist. Die Rohre *b* und *f* sind in der Nähe der Kapillare zu je

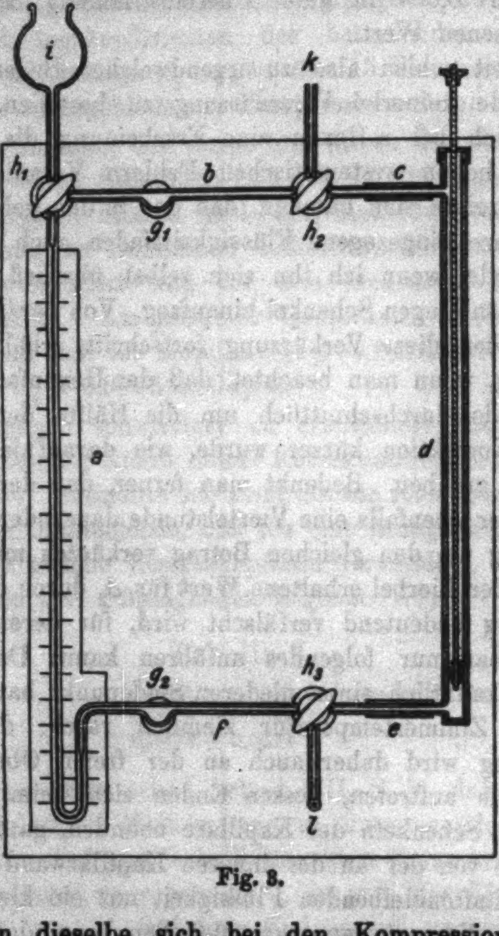


Fig. 8.

einer kleinen Halbkugel g_1 und g_2 ausgeblasen zur Aufnahme der Flüssigkeit, welche einerseits die in *b*, *c* und der oberen Hälfte von *d* bis zum Kolben, andererseits die in *f*, *e* und der unteren Hälfte von *d* eingeschlossene Luft mit Flüssigkeitsdämpfen sättigen soll. In der Ringleitung befinden sich ferner drei Dreiweghähne h_1, h_2 und h_3, welche an drei Stellen, durch den kugelförmigen Behälter *i* und die Rohre *k* und *l*, den Zugang zum Innern der Ringleitung ermöglichen. *i* dient zur Aufnahme der Reinigungsflüssigkeiten, welche mit einer an *l* angesetzten Saugpumpe durch den ganzen Apparat gesaugt werden können, *d* zur Verschiebung des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare, da die Bewegungen des Kolbens sich bei richtiger Stellung aller Hähne durch die miteingeschlossene Luft auf den Flüssigkeitsfaden übertragen, und schließlich *k* und *l* zur Einführung der Flüssigkeit in g_1 bzw. g_2 und die Kapillare. Die ganze Anlage ist auf einem Brett befestigt und aus Glas gefertigt, ausgenommen die Pumpe *d* mit den Ansatzdüsen, welche aus Messing besteht und mit dem übrigen Teil des Apparates durch kurze Schläuche verbunden ist. Während des Versuches wird der Apparat so orientiert, daß *a* vertikal steht.

Nach jeder Messung, d. h. nach jedem einmaligen Verschieben des Flüssigkeitsfadens wurde die Kapillare gereinigt, bzw. der ganze Apparat, wenn als nächste Flüssigkeit eine andere als die zuletzt untersuchte in Betracht kam.

Ich bestimmte nun mit diesem Apparat noch einmal die Korrektionen für Wasser, Nitrobenzol und n-Hexan und erhielt folgende Mittelwerte.

Tabelle 3.

Wasser	0,0038 ± 0,0005	Skalenteile/1 cm Senkung
Nitrobenzol . .	0,0035 ± 0,0004	„
n-Hexan . . .	0,0038 ± 0,0004	„

Ein Vergleich der Tab. 2 mit dieser letzten zeigt deutlich die während der Versuchsdauer auch ohne Fadenverschiebung stattgefundene Verkürzung bei n-Hexan, welche ausschließlich dem Umstand zuzuschreiben ist, daß beide Kapillarenenden bei der ersten Bestimmung offen lagen. Auffallend ist ferner der Unterschied in der Größe der mittleren Fehler bei der alten und neuen Methode. Ich erblicke darin einen Beweis für die Brauchbarkeit des Apparates. Tab. 4 enthält die nunmehr auch mit den übrigen Flüssigkeiten angestellten Versuche.

Tabelle 4.

Brombenzol . . .	0,0023 ± 0,0006	Skalenteile/1 cm Senkung
Chlorbenzol . . .	0,0041 ± 0,0009	„
Chloroform . . .	0,0050 ± 0,0003	„
Toluol	0,0035 ± 0,0003	„
o-Nitrotoluol . . .	0,0049 ± 0,0003	„
o-Toluidin . . .	0,0133 ± 0,0013	„
n-Toluidin . . .	0,0151 ± 0,0013	„

Die so gewonnenen Korrektionen könnten nach den bisherigen Erfahrungen als ziemlich zuverlässig angesehen werden, wenn sich nicht nach Abschluß vorliegender und einer späteren Untersuchung herausgestellt hätte, daß es unzulässig sei, diese Werte nun auch ohne weiteres bei den in den Piezometern befindlichen Kapillaren in Rechnung zu bringen. Eine erneute Bestimmung der Adhäsion von Wasser, welche zur Kontrolle nach Beendigung aller übrigen mit dem Apparat angestellten Versuche ausgeführt wurde, lieferte nämlich den überraschenden Wert 0,0092 ± 0,0003, der mit dem früher bestimmten 0,0038 ± 0,0005 in keinerlei Einklang zu bringen war. Da beide Bestimmungen mit gleicher Sorgfalt ausgeführt wurden, bestand auch keine Veranlassung, einer von ihnen ein größeres Gewicht beizulegen. Eine weitere Messung der Adhäsion von Wasser mit der Piezometer I entnommenen Kapillare ergab 0,0042 ± 0,0007. Ich sagte mir deshalb, daß mit der Kapillare des in Fig. 3 gezeigten Apparates in der zwischen den Bestimmungen 0,0038 und 0,0092 liegenden Zeit eine Veränderung vor sich gegangen sei, die nur durch die große Anzahl Reinigungen mit Salpetersäure, Wasser, Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther erklärt werden kann. Die Kapillare des Piezometers I war hingegen im ganzen nur sechsmal gereinigt und zwar nur mit Alkohol und Äther, da sie, wie eingangs erwähnt, stets mit Wasser gefüllt war; sie mußte also denselben Wert liefern, den ich mit der Reservekapillare erhielt, bevor sie in den Apparat von Fig. 3 eingebaut wurde.

Die eingehendere Prüfung[1]) zeigte, daß man allen in Frage kommenden Tatsachen am besten und mit hinreichender

---

[1]) Näheres siehe Dissertation.

Genauigkeit genügen könne durch Annahme einer linearen Abhängigkeit der Adhäsion von der Anzahl Reinigungen. Die in Tab. 3 und 4 angeführten Werte mußten deshalb in die Form $x = u + v \cdot n$ gebracht werden, wo u die für eine noch nie gereinigte Kapillare geltende Adhäsion, v die Änderung von u pro Reinigung und n die Anzahl derjenigen Reinigungen bedeutet, welche bis zu dem für x geltenden Zeitpunkt mit der Kapillare vorgenommen wurden.

Folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die zu den einzelnen Flüssigkeiten gehörenden u und v, ausgedrückt in Einheiten der 4. Dezimale eines Skalenteiles.

Tabelle 5.

	u	v
Wasser	38	0,30
Nitrobenzol . . .	30	0,25
n-Hexan	29	0,28
Brombenzol . . .	17	0,12
Chlorbenzol . . .	28	0,22
Chloroform . . .	33	0,25
Toluol	22	0,17
o-Nitrotoluol . .	30	0,23
o-Toluidin . . .	78	0,61
m-Toluidin . . .	83	0,66

Mit Hilfe dieser Werte und unter gleichzeitiger Beachtung der bei den Kompressionsversuchen für die betreffende Kapillare geltenden n wurden die anzubringenden Korrektionen Δ_2 berechnet. Wenn es auch zweifellos nicht gelang, auf solche Weise die besprochene Unsicherheit des ermittelten Δ_2 vollständig zu beseitigen, so war der begangene Fehler doch wenigstens auf das erreichbare Minimum herabgedrückt, denn die Fehlerrechnung ergab selbst für vollständige Vernachlässigung der Reinigungszahl einen Fehler der Endresultate von im Maximum nur $1\,^0/_{00}$.

Es bleibt nun noch die Bestimmung von Δ_3. Ich erwähnte bereits, daß ich für die in Anrechnung zu bringende Kompressionswärme 0,0046° fand, und möchte hinzufügen, daß ich jenen Wert als Mittel aus 220 sich im Laufe der Kompressionsversuche ergebenden Einzelwerten erhielt. Bei jeder der viertelstündlichen Messungen wurde gleichzeitig mit den Piezometerskalen auch das K-Thermometer abgelesen; dies lieferte mir daher die bei jeder Kompression vorhandene Kompressionswärme. Nachfolgend sind die so erhaltenen Einzelwerte für dt nebst ihrer Häufigkeit n zusammengestellt, aus denen $dt = 0{,}0046^{0} \pm 0{,}0009^{0}$ folgt.

Tabelle 6.

dt	n
0,003°	20
0,004°	79
0,005°	93
0,006°	25
0,007°	2
0,008°	1

Eine Prüfung der Einzelwerte auf ihre Abhängigkeit von dem gleichzeitig abgelesenen Druck fiel negativ aus; offenbar reichten die bei den verschiedenen Kompressionen vorhandenen kleinen Differenzen gegen 8 at nicht aus, um eine Abhängigkeit bei dt zu erzielen, welche nicht in den Beobachtungsfehlern untergeht. $a \cdot dt$, wo a die auf S. 578 angegebene Bedeutung hat, liefert Δ_3 für jede Flüssigkeit.

§ 8. Versuche und Resultate.

Die Kompressionsversuche zerfallen in zwei Gruppen: solche bei +18° und solche bei +8° bis 9°. Aus den beiden für jede Flüssigkeit erhaltenen Werten wurde der Temperaturkoeffizient berechnet. In einer Nebenuntersuchung wurde außerdem der zeitliche Verlauf der Kompressionswärme während der ersten 15 Min. nach erfolgter Druckerhöhung ermittelt. In Fig. 4 ist das Ergebnis dargestellt. Die dabei benutzte Methode war neu und gestattete gleichzeitig, auch den Einfluß einer Inkonstanz des Druckes auf die erhaltene relative Kompressibilität festzustellen. Ich fand eine Temperaturerniedrigung um 0,0010° nach 15 Min. bei konstantem Nachlassen des Druckes um 1 at pro 15 Min.

Bei Auswertung der Versuche bestand die erste Aufgabe darin, diejenigen Skalenwerte h_i^1 ($i = 1{,}2$) zu finden, an welchen die Niveaus zur Zeit der bei Überdruck p gemachten Ablesungen h_i^p gestanden hätten, wenn der Druck nicht geändert worden wäre. Röntgen bildete das Mittel zwischen den Ablesungen vor und nach der Kompression. Nun ist bekanntlich jede Ablesung mit einem gewissen Ablesefehler behaftet, welcher auch auf das Mittel zweier Ablesungen übertragen wird. Nach der Fehlertheorie nimmt ferner der mittlere Fehler des Mittelwertes proportional dem reziproken Wert der Wurzel aus der Anzahl der Einzelbeobachtungen ab, ist also um so kleiner, je mehr gleichwertige Beobachtungen bei Berechnung des Mittelwertes herangezogen werden. Den Fehler von h_t^P kann man nicht durch Rechnung herabdrücken, wohl aber den von h_t^k. Eine Handhabe hierfür liefern nämlich die Temperaturablesungen im Kompressionszylinder, mit welchen man die abgelesenen Niveaustände als lineare Funktionen der Temperatur ebenso darstellen kann, wie es bei den Ablesungen im Temperaturbad geschieht, also in der Form $h_t = h_0 + a \cdot t$. Ich sagte mir nun, daß die mit obiger Formel berechneten Niveaus eine bessere Grundlage für das Mittel h_t^k aus zwei benachbarten Ablesungen liefern müssen, weil ihr mittlerer Fehler infolge der Ausgleichung kleiner ist als derjenige der beobachteten Niveaus, und führte diese Ausgleichung bei sämtlichen Kompressionsreihen durch. Sie lieferte mir gleichzeitig auch die für die spätere Fehlerrechnung wichtigen Fehler der

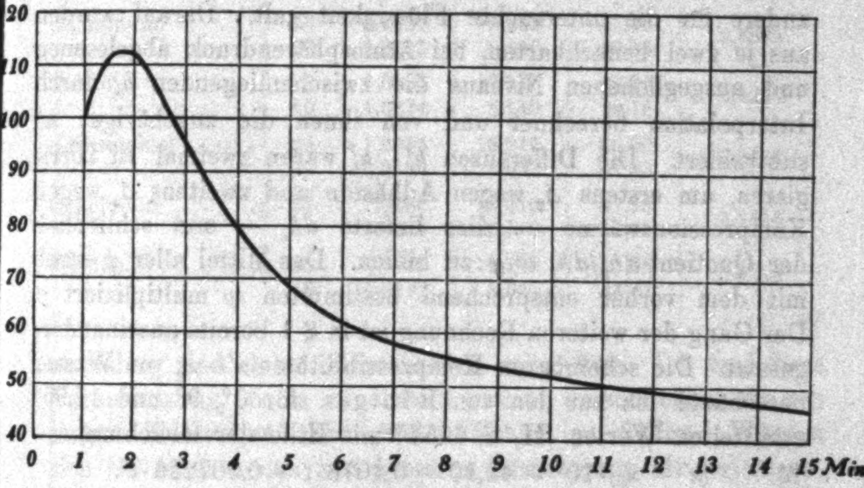


Fig. 4.

einzelnen Ablesungen und berechneten h_i^1, da man die so gewonnenen Ablesefehler auch für die beobachteten h_i^p gelten lassen kann. Als Nebenergebnis stellte sich dabei ferner heraus, daß die für die Versuche maßgebende Temperatur nur unter besonderen Voraussetzungen in dem den Kompressionszylinder enthaltenden Wasserbade abgelesen werden darf, da sich bei längerer Versuchsdauer beträchtliche Temperaturschichtungen ausbilden.

Ich berechnete also die erforderlichen 70 Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, nämlich für jede Kompressionsreihe zwei, von denen die eine für Wasser, die andere für die untersuchte Flüssigkeit galt. Darauf wurden aus je zwei benachbarten, bei Atmosphärendruck abgelesenen und ausgeglichenen Niveaus die zwischenliegenden h_i^1 durch Interpolation berechnet und von ihnen die zugehörigen h_i^p subtrahiert. Die Differenzen $h_i^1 - h_i^p$ waren zweimal zu korrigieren, um erstens Δ_2 wegen Adhäsion und zweitens Δ_3 wegen Kompressionswärme — dies lieferte dh_i — und schließlich der Quotient $dh_2/dh_1 = \varphi$ zu bilden. Das Mittel aller φ ergab mit dem vorher entsprechend bestimmten ψ multipliziert γ. Der Gang der weiteren Rechnung ist in § 1 bereits auseinandergesetzt. Die scheinbaren Kompressibilitäten $\varkappa' - \varkappa_0$ von Wasser berechnete ich aus den von Röntgen für 0°, 9° und 17,95° ermittelten Werten [II, S. 655f.] mit Hilfe der Gleichung:

$$(3) \qquad (\varkappa' - \varkappa_0) \cdot 10^6 = 49{,}10 - 0{,}4078 \cdot t + 0{,}007296 \cdot t^2.$$

Für $\varkappa_0$ benutzte ich den ebenfalls von Röntgen bestimmten Wert [II, S. 660]: $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 2{,}10$.

Tab. 7 (S. 587) enthält die für die einzelnen Flüssigkeiten gefundenen Resultate; n bedeutet die Anzahl der zum Mittel herangezogenen Einzelwerte.

Bei Berechnung der mittleren Fehler für die angegebenen Werte ist zwischen zufälligen und systematischen Fehlern zu unterscheiden. Zu den letzteren rechne ich die durch fehlerhaftes Δ_2 und Δ_3 hervorgerufenen Fehler, alle übrigen zu den zufälligen. Die zufälligen Fehler ergeben sich aus der Gleichung $\varkappa = (\varkappa' - \varkappa_0)\varphi \cdot \psi + \varkappa_0$; bedeuten nämlich ζ, ε, μ die mittleren Fehler von bzw. $\varkappa$, φ, ψ, so ist:

$$(4) \qquad \zeta^2 = \mu^2 \left(\frac{\partial \varkappa}{\partial \psi}\right)^2 + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial \varkappa}{\partial \varphi}\right)^2 = (\mu^2 \varphi^2 + \varepsilon^2 \psi^2)(\varkappa' - \varkappa_0)^2.$$

Tabelle 7.

	n	γ	t	$\varkappa \cdot 10^6$	$\frac{d\varkappa}{dt} \cdot 10^6$
Nitrobenzol . . .	24	1,0162	17,916	46,96	0,2295
	10	0,9228	8,285	44,75	
n-Hexan	26	3,2834	17,881	147,03	1,0989
	10	2,9077	8,290	136,49	
Brombenzol . . .	20	1,3627	17,749	62,28	0,5608
	10	1,1887	8,369	57,02	
Chlorbenzol . . .	20	1,5692	17,692	71,41	0,3750
	8	1,4179	7,985	67,76	
Chloroform . . .	26	2,1631	18,388	97,43	0,6986
	10	1,9155	8,496	90,52	
Toluol	26	1,9067	17,878	86,26	0,6244
	10	1,6874	8,140	80,18	
o-Nitrotoluol . . .	24	1,0874	18,519	50,00	0,3132
	10	0,9765	9,037	47,03	
m-Toluidin . . .	22	1,0260	18,316	47,33	0,1454
	10	0,9493	8,548	45,91	
o-Toluidin	20	0,9794	18,172	45,26	0,0779
	10	0,9152	8,025	44,47	

$\varkappa'$ und $\varkappa_0$ sind dabei als fehlerlos angesehen. Ich traf diese Voraussetzung, da es mir darauf ankam, ausschließlich die von meinen Messungen abhängenden Fehler zu finden. Würden sich bei einer neuen und besseren Bestimmung als derjenigen, die Röntgen ausführte, andere Werte von $\varkappa'$ und $\varkappa_0$ ergeben. so brauchte mit diesen nur $\varkappa$ aus meinen Zahlen γ neu berechnet zu werden. Die für die Endresultate erhaltenen Fehler setzen sich also lediglich aus Einzelfehlern meiner Messungsergebnisse zusammen, und es bleibt späteren Untersuchungen überlassen, die von mir erhaltenen Werte für $\varkappa$, je nach Kenntnis der benutzten $\varkappa'$ und $\varkappa_0$ und deren Genauigkeit, zu berichtigen bzw. als mehr oder minder zuverlässig hinsichtlich obiger Voraussetzung zu erweisen.

Ich bemerke noch, daß ich zwei Beispiele von Kompressionsreihen ohne vorherige Ausgleichung der Beobachtungen berechnete, um mich davon zu überzeugen, ob die Ausgleichung auch wirklich eine Besserung bedeutet. Da ich dazu zwei Flüssigkeiten von möglichst verschiedenen Kompressibilitäten und Ausdehnungskoeffizienten brauchte, wählte ich n-Hexan und m-Toluidin und erhielt folgende Gegenüberstellung:

	ohne Ausgleichung	mit Ausgleichung
n-Hexan:	$\varphi = 3{,}1570 \pm 0{,}0013$	$3{,}1545 \pm 0{,}0004$
m-Toluidin:	$\varphi = 0{,}9811 \pm 0{,}0009$	$0{,}9811 \pm 0{,}0004$

welche für die vorausgehende Ausgleichung entscheidet.

Tab. 8 enthält die nach (4) berechneten Fehler ζ der Endresultate, denen gleichzeitig noch die in $^0/_{00}$ der $\varkappa$ ausgedrückten Werte beigefügt sind.

Tabelle 8.

	ζ_{18°	$^0/_{00}$	ζ_{8°	$^0/_{00}$
Nitrobenzol . . .	±0,03	0,6	±0,02	0,5
n-Hexan	±0,07	0,5	±0,06	0,4
Brombenzol . . .	±0,04	0,6	±0,03	0.5
Chlorbenzol . . .	±0,04	0,5	±0,04	0,6
Chloroform . . .	±0,05	0,5	±0,05	0,5
Toluol	±0,05	0,5	±0,04	0,5
o-Nitrotoluol . . .	±0.03	0,6	±0,03	0,6
m-Toluidin . . .	±0,03	0,6	±0,03	0,5
o-Toluidin . . .	±0,02	0,6	±0,02	0,5

Es ergibt sich also, daß die Unsicherheit der Endresultate, welche durch zufällige Ablesefehler hervorgerufen wird, in keinem Falle $0{,}6^0/_{00}$ übersteigt.

Empfindlicher ist der Einfluß systematischer Fehler. Besonders gilt das für die Unsicherheit der Korrektionen $\varDelta_2$. Schon Röntgen hat darauf hingewiesen und sich durch diesen Umstand veranlaßt gesehen, die Genauigkeit seiner Resultate nur auf $5^0/_{00}$ anzusetzen. Nun zeigen aber die in § 2 erläuterten Untersuchungen, daß die Unsicherheit der $\varDelta_2$ doch nicht solche Ausmaße besitzen kann, daß der systematische Fehler der Endresultate $5^0/_{00}$ erreicht, vielmehr ist $1^0/_{00}$ als Maximum anzusehen. Leider läßt sich die Fehlerhaftigkeit der so erhaltenen Korrektionen nicht genau rechnerisch verfolgen, so daß man lediglich auf das Urteilsvermögen bei Abschätzung der eigenen Messungen angewiesen ist. Der Einfluß eines Fehlers von $\varDelta_3$ ist gegenüber dem vorigen so minimal, daß er unterdrückt werden kann, denn die ermittelte Kompressionswärme wie auch die scheinbaren Ausdehnungen der Flüssigkeiten sind zuverlässig bestimmt.

Wenn man daher einschließlich der zufälligen Fehler 1,5‰ als Gesamtunsicherheit der Resultate ansetzt, so ist damit eine genügend weite Fehlergrenze gezogen.

Vorliegende Arbeit stellt eine Teiluntersuchung dar, welche im hiesigen physikalischen Institut parallel mit einer Reihe anderer Arbeiten[1]) in den Jahren 1921—23 in erster Linie zur experimentellen Nachprüfung der Lorentz-Lorenz-Formel an einer Anzahl organischer Flüssigkeiten ausgeführt wurde. Für die Anregung zu dieser Untersuchung wie auch für den bei der Ausführung erteilten Rat und Beistand bin ich Herrn Geh. Rat Himstedt zu großem Dank verpflichtet.

Freiburg i. Br., Physikal. Inst. der Universität.

---

1) Bisher wurden veröffentlicht:

F. Himstedt u. Irma Wertheimer, Über den Einfluß des Druckes auf die Brechungsexponenten einiger organischer Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. 67. S. 395. 1922.

F. Waibel, Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Hexan und Luft. Ann. d. Phys. 72. S. 161. 1923.

W. Busse, Über Schallgeschwindigkeit und Verhältnis der spezifischen Wärmen von organischen Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. 75. S. 657. 1924.

E. H. L. Meyer, Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. 75. S. 801. 1924.

(Eingegangen 24. Januar 1925.)

4. *Experimentelle Untersuchung des Thermomikrophones;*
von Arthur v. Hippel.

Eine frühere Arbeit des Verfassers[1]) sollte Klärung herbeiführen über die theoretischen Möglichkeiten eines Thermomikrophones, also eines Apparates, der bildgetreuer Umsetzung akustischer in elektrische Erregungen zu dienen vermöchte unter Verwendung der Wärme als Vermittler. Dreierlei Wirkungen, so ergab die damalige Untersuchung, könnten dank der thermischen Wesenverschiedenheit von Schallknoten und Schallbauch auftreten, mit dem Namen: Knoteneffekt, Schwingungseffekt und Konvektionsstromeffekt ihrer Eigenart nach gekennzeichnet. Die mathematische Formulierung zeigte prinzipielle Eignung des ersten und dritten zu unserm Verwendungszweck, während der zweite als ein unterdrückbarer Störeffekt in Erscheinung trat. — Die weitere Untersuchung hatte dann eingehender die thermischen Einwirkungsmöglichkeiten auf prinzipiell verschiedene elektrische Leiterkreise und Leitermaterialien in Betracht gezogen.

Im folgenden sollen auf Grund dieser theoretischen Vorarbeiten mittels des Experiments die gewonnenen Vorstellungen geprüft und die Wege zur Schaffung eines brauchbaren Mikrophontyps auf ihre Gangbarkeit hin untersucht werden. Zur Orientierung sei bemerkt, daß diese wie auch die frühere Arbeit schon im Dezember 1923 der Göttinger Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät vorgelegen haben und nicht früher veröffentlicht werden konnten.

Bevor auf das experimentelle Material näher eingegangen wird, sei ein Irrtum richtig gestellt, der im Abschnitt B. 2a) (Knoteneffekt) der früheren Arbeit unterlaufen war und auf den die Herren **Friese** und **Waetzmann**[2]) aufmerksam gemacht haben: Bei der Integration der Differentialgleichung (10), die den Zusammenhang zwischen dem Radius des elektrischen Leiters und der durch seine Anwesenheit gestörten Gastemperatur angibt, ist leider übersehen worden, daß bei komplexem Argument nicht die Besselsche, sondern nur die Hankelsche Funktion im Unendlichen konvergiert und damit die Grenzbedingung erfüllt, daß für $r = \infty$ die Lufttemperatur ungestört sei. Daher ist Gleichung (11) zu schreiben:

---

[1]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. IV. 75. S. 521/48. 1924.

[2]) J. Friese u. E. Waetzmann, Ann. d. Phys. IV. 76. 1925.

$$(11) \quad T_g' = C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t} H_0^{(2)}(b \cdot r) = C_2 \cdot e^{-\lambda b^2 t} H_0^{(2)}(b_1 \cdot r \cdot \sqrt{-i}).$$

Im folgenden ist also die Besselsche Reihenentwicklung für T_g' durch die entsprechende Hankelsche zu ersetzen, im übrigen bleibt der Verlauf der Rechnung der alte und ist zudem noch einmal von Friese und Waetzmann jetzt[1] auf Grund einer anderen Fragestellung ausführlich veröffentlicht worden. Es ergibt sich als Temperaturamplitude C_1' im Thermophondraht an Stelle von (20) der Ausdruck

$$(20') \qquad C_1' = \frac{T_1'}{\sqrt{\left(1 + \frac{\pi}{2^3}\,\frac{f}{k_g}\,a^2\right)^2 + \left(\frac{f a^2}{2 k_g} \ln\left\{\frac{\gamma}{2}\sqrt{\frac{g}{k_g}} \cdot a\right\}\right)^2}},$$

falls die Schwingungszahl $n < 1600$ sec^{-1} gewählt und die Fehlergrenze bis zu einem Drahtradius von etwa 7 μ hinauf in der Nähe von 1 Proz. gehalten wird (γ bedeutet die Konstante 1,7811 ...). Dabei fallen auch die früher in (20) noch mitgenommenen Strahlungsglieder für akustisch vorkommende Frequenzen unter die zu vernachlässigenden Größen.

Der wesentliche Unterschied zwischen (20) und (20') zeigt sich in dem Grenzwert, dem beide Formeln für sehr dünne Drähte zustreben: während, wie (20a) zeigte, der Wert von C_1' früher die Größe T_1' wegen der verschiedenen Wärmekapazität von Draht und Gas um Zehnerpotenzen unterschritt, können jetzt Gas- und Drahttemperatur nahezu einander gleich werden. Zahlenmaterial hierüber findet sich in der oben zitierten Arbeit[1], so daß sich näheres Eingehen darauf an dieser Stelle erübrigt, zumal — wie gleich gezeigt wird — der Knoteneffekt für die anschließende Untersuchung bedeutungslos ist.

---

[1] J. Friese u. E. Waetzmann, Zeitschr. f. Physik 31. S. 50—59. 1925.

A. Die Prüfung der früher entwickelten Theorie.

Aus der überschlagsmäßigen Abschätzung der beim Knoteneffekt auftretenden elektrischen Wirkung hatte sich ergeben, daß auch bei Überwiegen des Konvektionsstromeffektes unter normalen Bedingungen nur Wechselspannungen in der Größenordnung von Mikrovolt zu erwarten seien. Versuche der Engländer Tucker und Paris[1]) sprachen ebenfalls hierfür, denn jenen war es trotz Resonatormikrophon und entsprechend übernormaler Schallintensität nur gelungen, nach einer Dreiröhrenverstärkung Messungen bis zur Frequenz 200 hinauf mittels Vibrationsgalvanometer durchzuführen; für höhere Schwingungszahlen reichte die Empfindlichkeit keiner objektiv registrierenden Anordnung mehr aus. Bei dem vorliegenden Problem kam es jedoch gerade darauf an, den für Fernsprechzwecke üblichen Frequenzbereich zwischen 100 und 2000 Schwingungen in seiner Einwirkung auf das Mikrophonsystem objektiv messend zu verfolgen, da subjektive Methoden dank ihrer großen Fehlerquellen nur den Wert einer Kontrolle besitzen konnten. Es gelang, eine Anordnung zu schaffen, die den sehr hoch gespannten Empfindlichkeitsansprüchen gerecht wurde und — durch eine große Anzahl übereinstimmender Meßreihen — gesicherte qualitative Resultate lieferte. Daß auf die genaue quantitative Seite der Untersuchung kein Wert gelegt ist und deshalb die folgenden Resultate nur an Hand der Kurventafeln, nicht der tabellarischen Unterlagen diskutiert werden, dürfte ohne weiteres einleuchten, wenn man die geringe Größe der Effekte und die ihre Messung erschwerenden Nebenumstände (s. unten) beachtet.

Bevor die Apparatur beschrieben wird, mag kurz die Richtung skizziert werden, in der sich die experimentelle Arbeit zu bewegen hatte. Es sollten die Möglichkeiten eines Thermomikrophones untersucht werden, also eines Sprechapparates, der frei von verzerrenden Resonanzerscheinungen mit fortschreitenden Schallwellen zu arbeiten hatte. Dementsprechend konnte der Knoteneffekt in seiner für stehende Wellen diskutierten Form nicht interessieren, die Verwendung fortschreitender Wellen mußte ihn aber in seiner Größenordnung empfindlich drücken, ohne daß die Theorie eine Möglichkeit anderweitiger Wirkungssteigerung bot. So lag das Schwergewicht der folgenden Untersuchung auf der Beobachtung und Ausnutzung des *Konvektionsstromeffekts*, dessen Intensität durch Temperatur und Luftströmung in weiten Grenzen zu steigern sein mußte; dem Knoteneffekt wurde nur so weit Beachtung geschenkt, als er störend oder fördernd in Erscheinung treten konnte.

---

[1]) Tucker u. Paris, Phil. Trans. 221. S. 389. 1921.

a) Die Meßanordnung.

Die verwendete Apparatur gliedert sich gemäß ihrer Aufgabe, einen Ton konstanter Intensität und Frequenz zu erzeugen, diesen mit thermischer Hilfe elektrisch umzusetzen und wieder objektiv nach Amplitude und Frequenz zu registrieren, in eine Reihe von Einzelteilen, die kurz nacheinander geschildert werden müssen.

1. Die Schallquelle.

Die Tonquelle hatte den Ansprüchen zu genügen, sinoidal zu sein, bei mehrstündiger Betriebsdauer, die bei längeren Meßreihen erforderlich war, weder Frequenz noch Amplitude merklich zu ändern und ohne Klangverzerrung einen weiten Bereich in Tonhöhe und Tonstärke leicht einstellbar zu bestreichen. Für diesen Zweck erwies sich allein brauchbar eine Röhren-Summeranordnung in der Schaltung eines Schwingaudions ohne Fernerregung (Fig. 1), mit dem ein 200 Ohm-Siemenstelephon variabel gekoppelt war. Für Eisenfreiheit der Spulen war gemäß den Erfahrungen, die der Verfasser entsprechend wie **Grüneisen** und **Merkel**[1]) bei einer gleichen

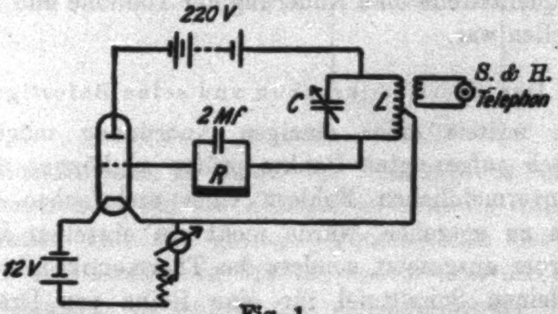


Fig. 1.

---

[1]) E. **Grüneisen** u. E. **Merkel**, Zeitschr. f. Phys. **2**. S. 277. 1920.

Anordnung gemacht hatte, Sorge getragen. Um Strahlungsstörungen auf die übrigen Kreise auszuschließen, wurde die ganze Anordnung in einem geerdeten eisernen Drucktopf von 5 cm Wandstärke untergebracht und damit erreicht, daß in 20 m Entfernung selbst mit Vierröhrenverstärkern unbeeinflußt experimentiert werden konnte. — Während der Versuchsreihen unterlagen Tonhöhe wie Tonstärke der vergleichenden Kontrolle einer S. & H.-Hochfrequenzsirene.

Der eigentliche Schallgenerator, das Telephon, wurde mittels Parallelohmverfahrens und Einstellung auf verschwindende Lautstärke einer Frequenzeichung unterworfen, deren subjektiver Charakter in diesem Falle nicht zu umgehen war. Als Wechselstromgenerator von $n = 300$ bis $n = 1500$ diente eine Frankemaschine, mit deren Hilfe sich auch die Bestimmung des Telephonscheinwiderstandes in bekannter Kompensationsschaltung durchführen ließ.

Probeversuche zeigten, daß — bei Benutzung von Heizbatterien sehr großer Kapazität und Vermeidung aller elektromagnetischen Koppelungen mit fremden Strömen — von etwa $^1/_4$ Stunde nach Betriebsbeginn ab der Röhrensummer bis 4 Stunden lang so konstant arbeitete, daß weder mit dem Ohr noch mit der Hochfrequenzsirene eine Änderung der Tonhöhe und Lautstärke festzustellen war.

2. Das Thermomikrophon und seine Befestigung.

Um mittels einer einzigen Anordnung möglichst alle theoretisch aufgezeigten Punkte prüfen zu können und so den sonst unvermeidlichen Fehlern eines mehrfachen Apparaturumbaues zu entgehen, wurde nicht ein einzelner Draht dem Schallstrom ausgesetzt, sondern das Thermomikrophon in Form einer kleinen Schalttafel für eine Reihe von Drähten ausgebildet; wie Fig. 2a und 2b zeigen, trug ein rechteckiges Hartgummistück von 1,5 cm × 2,2 cm lichter Weite und 1 cm Höhe auf den beiden Längsseiten, einander gegenüber stehend, je zwei Reihen Löcher mit eingesetzten Messingröhrchen, die an ihrem nach innen zeigenden Ende je ein emporstehendes Messingdrähtchen hielten, an das der eigentliche Thermophondraht angelötet war. Das äußere Ende der Röhrchen ließ sich durch eine kleine Steckschnur mit einem der Klemmenbrettchen *K* — den Anlegepunkten der Außenspannung — oder in beliebiger Kombination miteinander verbinden. Das Hartgummistück seinerseits war durch Verschrauben zwischen zwei Messingplatten *M* an einem großen Messingschalltrichter *Tr* einerseits, einem kurzen rechteckigen Rohrstück *R* anderseits befestigt. *Tr* hatte an seiner Verbindungsstelle, *R* in ganzer Länge gleiche lichte Weite wie das Hartgummi.

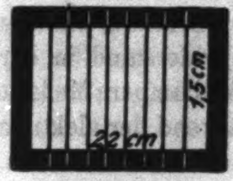


Fig. 2a.

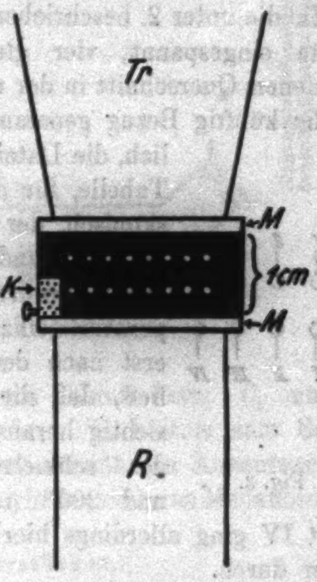


Fig. 2b.

Der Schalltrichter *Tr* diente zur Führung des Schall- und Konvektionsstromes, auf die Klangfarbe hatte er dank seiner weiten Öffnung und der geringen Tonintensität des Röhrensummers keinen merkbaren Einfluß, zudem sind die entscheidenden Messungen (s. unten) mit gleichbleibender Frequenz angestellt worden. Der Trichter war an einer Kombination von Leyboldtstativen drehbar befestigt, so daß dem vom Thermomikrophon ausgehenden freiwilligen Konvektionsstrom jede gewünschte Richtung gegen den Schallstrom erteilt werden konnte. Das unter 1. erwähnte Tontelephon behielt — fest mit dem Trichter verbunden — hierbei stets seine Antipodenlage zum Thermomikrophon bei und war durch die geerdete Stanniolumwicklung ebenso wie seine Zuleitungen und der geerdete Trichter so gegen die übrigen Stromkreise abgeschirmt, daß selbst bei höchster Verstärkung aller Effekte keine elektrische Störwirkung des Schallgenerators auf die Meßanordnung nachweisbar wurde.

Ein locker im Trichter eingespannter Seidenlappen hielt direkte Luftstörungen von den Drähten fern.

3. Die Thermophondrähte.

In die unter 2. beschriebene Schaltanordnung wurden acht Drähte eingespannt, vier gleichartige oben, vier mit verschiedenem Querschnitt in der unteren Reihe. Die Numerierung, auf die künftig Bezug genommen wird, ist aus Fig. 3 ersichtlich, die Daten der Drähte enthält die folgende Tabelle, für die der Drahtdurchmesser mikroskopisch, der Drahtwiderstand in der Brücke bei 20° C und 1,4 Milliampere Meßstromstärke ermittelt wurde, während der elektrische Temperaturkoeffizient des Widerstandes α sich erst nach den Messungen dadurch feststellen ließ, daß die Drähte aus ihren Haltern vorsichtig herausgelöst und bei der Temperatur des schmelzenden Eises bei 20°, 100° und 200° (in Paraffinöl) gemessen wurden. Draht IV ging allerdings hierbei verloren, Draht III brannte vorher durch.

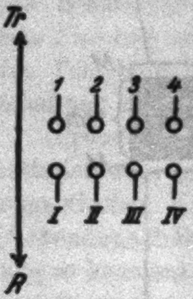


Fig. 3.

Draht Nr.	Material	Länge cm	Durchmesser μ	Widerstand in Ohm bei 20°	$\alpha \cdot 10^3$
I	Pt—Jr	1,45	17,3	24,7	1,3
II	Pt	1,45	9,6	28,8	3,5
III	Pt	1,45	5,0	129,7	—
IV	Pt	1,45	3,8	222,7	—
2 als Vertreter von 1—4	Pt	1,45	6,1	78,3	3,3

4. Der Thermophonstromkreis.

Das Thermomikrophon *Th* bildete zusammen mit einem Milliamperemeter und der Drosselspule *Dr* (19 Henry, 540 Ohm) den einen Zweig einer Brückenanordnung (Fig. 4), die vom Thermophonruhestrom aus der Batterie *B* durchflossen wurde und mit einem hochempfindlichen Zeigerinstrument ($1^\circ = 3{,}10^{-7}$ Amp.) den Gleichstromwiderstand der Drähte während des ganzen Meßverlaufes zu kontrollieren gestattete. Über dem Thermophon lag im kapazitiven Abzweig die Leitung zum Eingangstransformator eines Verstärkers; C_1 und C_2 (8 bzw. 12 Mf.) verbürgten in ihrem Verhältnis zum Scheinwiderstand der Drossel eine fast vollständige Ausnutzung des akustisch erregten Wechselstromes in der weiteren Meßanordnung.

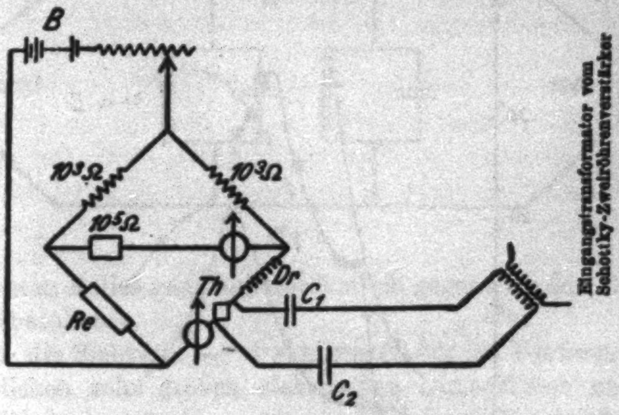
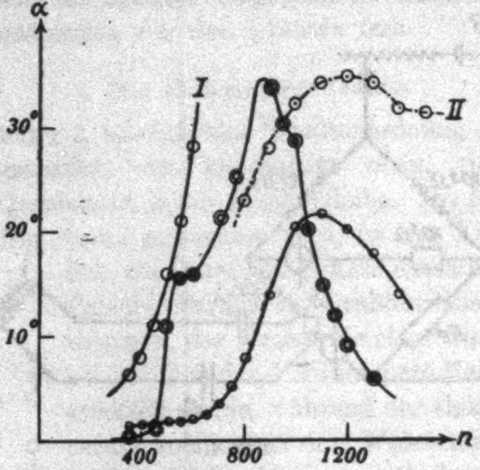


Fig. 4.

5. Der Verstärker.

Als Verstärker diente ein Schottky-Zweiröhrenverstärker, der mit seinen Doppelgitterröhren eine gute Energieverstärkung erzielen ließ. Auf die durch eine Kurbeldrehung (Stromänderung) einzustellenden Verstärkungsgrade: „Schwach“, „Mittel“, „Stark“, „Hellglut“, wird in den Messungen Bezug genommen werden. In Fällen besonders schwacher Ströme wurde ein Telefunken-Vierröhrenverstärker benutzt.

Die Frequenzeichung des Verstärkers, die natürlich wegen der Transformatoreigenwelle erforderlich war, erfolgte mit der Frankemaschine bei dem später hauptsächlich benutzten Verstärkungsgrade „Stark“. Die Frankemaschine wurde hierzu, mit 10^3 Ohm in Serie geschaltet, über den ganzen Frequenzbereich hin auf 7 Volt Spannungsabfall gehalten; im Abzweig über 10 Ohm lag mit Vorschaltwiderstand von 10^5 Ohm, der Eingangstransformator des Verstärkers, während mit dem Ausgangstransformator ein **Duddelsches** Thermogalvanometer als Anzeigeinstrument verbunden war. Die erhaltene Eichkurve mit einem selektiven Maximum bei etwa $n = 1100$ zeigt Kurventafel Fig. 5.



◎ Gesamtanordnung (Siebkette $n = 500$).
○ Meßkreis { I Normalmaßstab.
II vierfach verkleinerter Linearmaßstab.
o Schottkyverstärker.

Fig. 5.

6. Die Siebkette.

Die Theorie machte es erforderlich, wenigstens für eine Schallfrequenz eine Analyse der entstehenden elektrischen Wechselströme nach Grund- und Obertönen durchzuführen. Diesem Zweck diente eine sich an den Ausgangstransformator des Verstärkers anschließende Siebkette, abstimmbar auf die im mittleren Fernsprechfrequenzbereich liegende Schwingungszahl $n = 500$, sowie den ersten und zweiten Oberton ($n = 1000$ und 1500), von denen allerdings später nur der erste Oberton in Frage kam.

Fig. 6 zeigt die gewählte Anordnung mit ihren eisenfreien Querspulen und dem — zum Schottkyverstärker bzw. zum Meßkreis (vgl. unter 7.) gehörenden — Endabschluß durch zwei auf die Eigenfrequenz 1000 abgestimmten Transformatoren gleichen Scheinwiderstandes, die maximale Leistungsübertragung sicherten und zugleich die Möglichkeit boten, den ersten Oberton gewünschten Falles ganz außerordentlich gegenüber dem Grundton herauszuheben.

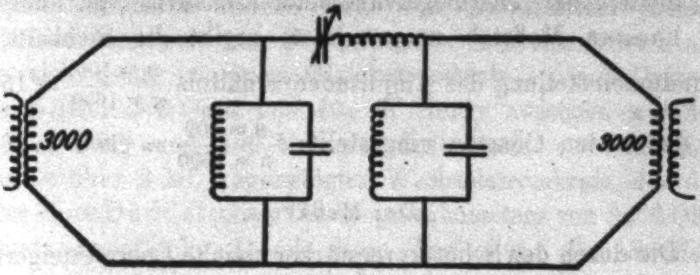


Fig. 6.

Daß die Siebkette — obwohl wegen der bei Tonfrequenzen erforderlichen sehr großen elektrischen Dimensionen nur aus einem Gliede bestehend — eine außerordentlich scharfe Auslese des Grundtons bzw. der Obertöne erreichte, beweist Kurventafel Fig. 7, die wieder durch objektive Eichung mit der Frankemaschine als Generator und dem Thermogalvanometer als Anzeigeinstrument erhalten wurde. Eine zum Vergleich vorgenommene subjektive Eichung mit Parallel-Ohmmethode zeigte

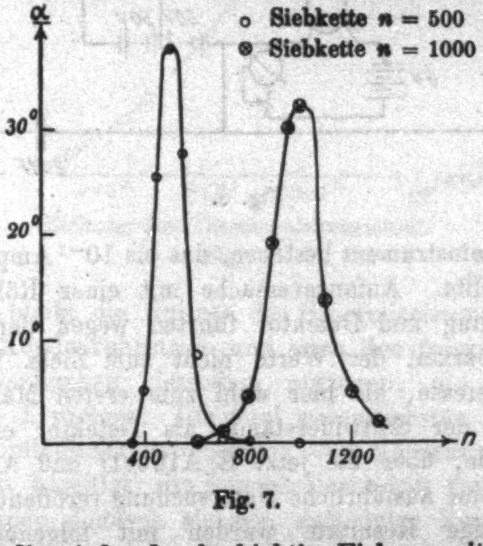


Fig. 7.

hier besonders kraß das völlige Versagen des Ohres beim Vergleich zweier Tonstärken verschiedener Klangfarbe, wie sie durch Einschaltung der Siebkette entstehen.

Mittels der Thermogalvanometer-Eichkurve (vgl. unter 7.) auf linearen Maßstab umgerechnet, ergibt die Siebkette in Grundtoneinstellung das Amplitudenverhältnis $\frac{n = 500}{n = 1000} = 15:1$, für den ersten Oberton umgestellt: $\frac{n = 500}{n = 1000}$ = etwa $1:26$.

7. Der Meßkreis.

Die durch den Schottkyverstärker erzielte Energiesteigerung wurde durch die Siebkette großenteils wieder aufgezehrt; so blieb nach wie vor die Forderung nach einem hochempfindlichen Wechselstrominstrument bestehen, das bis 10^{-7} Amp. zu messen gestatten sollte. Anfangsversuche mit einer Röhrenelektrometeranordnung und Detektor führten wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Werte nicht zum Ziele, haben aber insofern Interesse, als hier wohl zum ersten Male die Verwendbarkeit der Silitwiderstände als Detektor erkannt und benuzt wurde, über die jetzt E. **Alberti** und A. **Günther-Schulze**[1]) eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht haben.

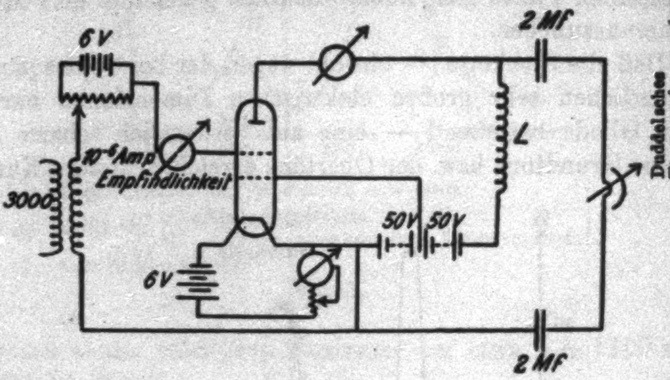

6V
2MF
Duddel'sches Thermogalvanometer
L
10^{-6} Amp Empfindlichkeit
3000
50V
50V
6V
2MF

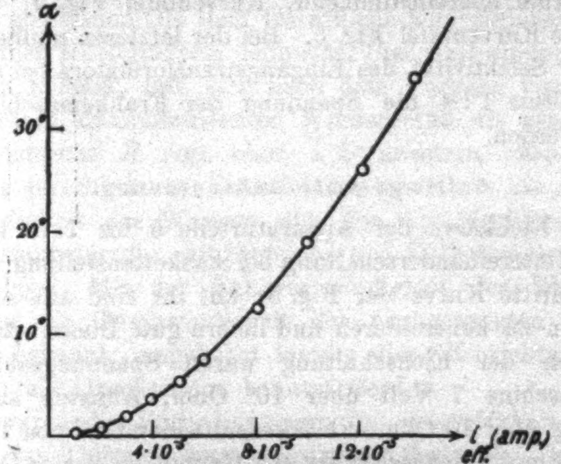
Fig. 8.

Endgültige Resultate wurden mit folgender Röhren-Galvanometeranordnung erzielt (Fig. 8). Durch einen Eingangs-

---

1) E. **Alberti** u. A. **Günther-Schulze**, Zeitschr. f. techn. Phys. 6. S. 11—18. 1925.

transformator gelangte die Wechselspannung aus der Siebkette auf das Steuergitter einer S. & H.-*R*-Röhre, dessen Vorspannung sich mittels einer Potentiometeranordnung unter Gitterstromkontrolle ändern ließ. Der Anodenkreis enthielt ein Milliamperemeter zur Kontrolle des Emissionstromes und teilte sich dann in einen Gleichstromkreis — mit Drosselspule L (von 540 Ohm und 40—90 Henry zwischen $n = 300$ und $n = 1500$) und 100 Volt Anodenbatterie — und einen kapazitiv über 2 Mf. abgezweigten Wechselstromkreis, der den Heater eines Duddelschen Thermogalvanometers von 3400 Ohm Widerstand enthielt. Durch diese Zweiteilung des Anodenstromkreises bleibt die Nullage des Spiegelinstrumentes unabhängig vom Anodenruhestrom und auch den freiwilligen langsamen Schwankungen desselben entzogen, die sich ihren Ausweg über L suchten. Die zwei wesentlichsten Hindernisse für eine Empfindlichkeitssteigerung von Röhrenmeßmethoden waren hiermit beseitigt; die Reproduzierbarkeit der Messungen ließ sich ferner dadurch sichern, daß unter Festhalten der Anoden- und Raumladungsgitter-Spannungen e_a bzw. e_r der Sättigungsstrom i_s den Heizstrom i_h kontrollierte und der Anodenruhestrom i_{ar} mittels Variierung der Steuergitterspannung e_g fixiert wurde. Dies Verfahren, eine Kennlinie



Eichung des Thermogalvanometers.
Fig. 9.

durch Festhalten der Parameter e_a, i_{ar}, e_r und i_s bei variablem e_g und i_h reproduzierbar zu machen, wurde längere Zeit hindurch mittels Kennlinienaufnahme geprüft und zeitigte sehr gute Ergebnisse.[1])

Mechanischen Störungen wurde das Thermogalvanometer durch eine Juliussche Aufhängung entzogen, thermischen, die sich in Nullpunktsverlagerungen äußern, durch einen doppelpoligen Umschalter vor dem Eingangstransformator, der nur für den Augenblick der Messung die Apparatur den akustisch erregten Wechselströmen freigab.

Die Eichkurve des Galvanometers zeigt, für Gleich- und Wechselstrom übereinstimmend, Kurventafel Fig. 9, die des Meßkreises Kurventafel Fig. 5. Bei der letzteren mußte einmal wegen der Selektivität des Eingangstransformators bei $n = 800$ im Verhältnis 1 : 4 die Spannung der Frankemaschine verkleinert werden.

8. Die gesamte Meßanordnung.

Eine Eichkurve der Apparaturteile 5 bis 7 in betriebsmäßiger Hintereinanderschaltung bei Siebkettenstellung $n = 500$, gibt die dritte Kurve der Fig. 5; mit ihr sind alle einzelnen Eichkurven zu kontrollieren und liefern gute Übereinstimmung. Die Daten der Eichschaltung waren Spannungsabfall der Frankemaschine 7 Volt über 10^3 Ohm, Abzweig zur Meßanordnung über 10 Ohm mit Vorschaltwiderstand von 10^5 Ohm.

Das Amplitudenverhältnis von Grund- zu erster Oberwelle beträgt bei der Gesamtanordnung $\frac{n - 500}{n - 1000} = 1 : 1{,}8$; trotz der selektiven Wirkungsweise der Siebkette wurde also der erste Oberton fast verdoppelt gegenüber dem Grundton herausgehoben. Dies war ein durch die Wahl abgestimmter Transformatoren aus folgendem Grunde herbeigeführtes Ergebnis: Nach der Theorie werden höhere Frequenzen gegenüber niederen beim Konvektionsstromeffekt gedrosselt, ferner tritt Schallunreinheit bei mittleren Schallamplituden nur durch schwache Obertonbildung zutage. Sollte also einwandfrei festgestellt werden, ob eine derartige Klangverzerrung eintrat, so mußte

---

1) Näheres siehe: A. v. Hippel, Die Elektronenröhre in der Meßtechnik. Hachmeister u. Thal. Leipzig 1924.

die Apparatur bei geeigneter Siebkettenstellung die Oberwellen gegenüber der Grundwelle mit vervielfachter Intensität herausheben. Dementsprechend verhinderte bei Aufnahme des Grundtones $n = 500$ die Siebkette in der Meßanordnung nur, daß die Verstärkung des ersten Obertones gegenüber der Grundfrequenz über eine Verdoppelung hinausging, während sie in der Einstellung $n = 1000$ im Verein mit Verstärker und Meßkreis das Amplitudenverhältnis ganz außerordentlich zugunsten der ersten Oberwelle verschob $\left(\frac{n-500}{n-1000} = \text{etwa } 1:760\right)$.

9. Der Hilfsluftstrom.

Um gegebenenfalls dem freiwilligen Konvektionsstrom der Drähte einen Hilfsluftstrom definierter Blasgeschwindigkeit überlagern zu können, ließ sich nach dem Vorgang von Tucker und Paris[1]) ein zylindrisches Wassergefäß an dem unteren Thermophonrohr *R* (vgl. oben a 2) ansetzen. Ein Wasserhahn mit verschiedenen Einsatzdüsen gestattete die Ausströmgeschwindigkeit des Wassers aus ihm zu regulieren und an einem Manometerrohr mit Stoppuhr und Kathetometer messend zu verfolgen. Mit der Fallgeschwindigkeit der Wassersäule war dann die Geschwindigkeit der nachgesaugten Luft einwandfrei bekannt; umgekehrt konnte diese Einrichtung natürlich auch als Druckpumpe benutzt werden.

So waren die Vorbedingungen für eine wirklich objektive Analyse des Thermomikrophones geschaffen. Bei Beurteilung der folgenden Meßergebnisse ist allerdings — worauf schon früher hingewiesen wurde — im Auge zu behalten, daß Wechselstromstärken bis etwa 10^{-9} Amp., die sich bei der geringen Spannungsamplitude bisher einer registrierenden Aufnahme entzogen hatten, hier in einer relativ umfangreichen Apparatur mit 5 bzw. 7 selbständigen Stromkreisen zur objektiven Messung gebracht wurden. Jede für sich unmerkbare Änderung eines Teiles der Anordnung mußte, im Verbande auftretend, die Fehlergrenzen der Resultate beeinflussen; deshalb wurde auf eine quantitative Verwertung der Ergebnisse vollständig verzichtet. Die qualitativen Aussagen hingegen, auf die es für die Bestätigung der Theorie und die Gesichts-

---

1) a. a. O.

punkte praktischer Verwendung vor allem ankommt, lassen sich durch Vergleich mehrerer Meßreihen mit vollkommener Sicherheit abgeben.

b) Die experimentell zugänglichen Aussagen der Theorie und ihre Prüfung.

Gleichung (35) und (38) der früheren Arbeit[1]) enthalten 6 Faktoren, die der experimentellen Untersuchung vor allem zugänglich sind und zugleich die für die Praxis wichtigen Parameter darstellen. Es sind dies:

1. der Ruhestrom,
2. die Drahtdicke,
3. die Schallfrequenz,
4. die Schallamplitude,
5. die Richtung des Konvektionsstromes,
6. die Größe des Konvektionsstromes.

Diese Punkte seien im folgenden einzeln in ihrem Einfluß auf die akustisch erregte Wechselstromamplitude betrachtet.

1. Der Ruhestrom.

Wechselstromamplitude und Thermophonstromstärke i_{th} in ihrer gegenseitigen Beziehung sind von der Theorie in zweifacher Hinsicht erörtert worden: Während ganz allgemein für alle direkt benutzten thermischen Effekte durch Gleichung (38) die Linearität zwischen beiden Größen festgestellt wird, kommt für den Schwingungs- und Konvektionsstromeffekt durch die Verknüpfung zwischen Stromstärke, Drahttemperatur und Luftgeschwindigkeit v_0 eine zweite Abhängigkeit zur Geltung (Gleichung 34 und 35), die im ganzen von höherer Ordnung als i_{th}^2 fortschreitet.

Um dies zu prüfen, wurden Charakteristiken aufgenommen mit i_{th} als Abszisse und dem Thermogalvanometerausschlag α als Ordinate — und zwar in der Weise, daß bei demselben Draht einmal dem freiwilligen Konvektionsstrom durch die Schornsteinwirkung der Anordnung völlige Ausbildungsmöglichkeit gewährt, das andere Mal durch Aufsetzen eines Abschlußdeckels auf das untere Ansatzrohr R (vgl. oben a 2) der Konvektionsstrom möglichst unterbunden wurde. Diese Verhältnisse entsprechen den praktisch vorkommenden, ließen sich jederzeit reproduzieren und führten zu den Daten der Kurventafel Fig. 10.

---

[1]) a. a. O.

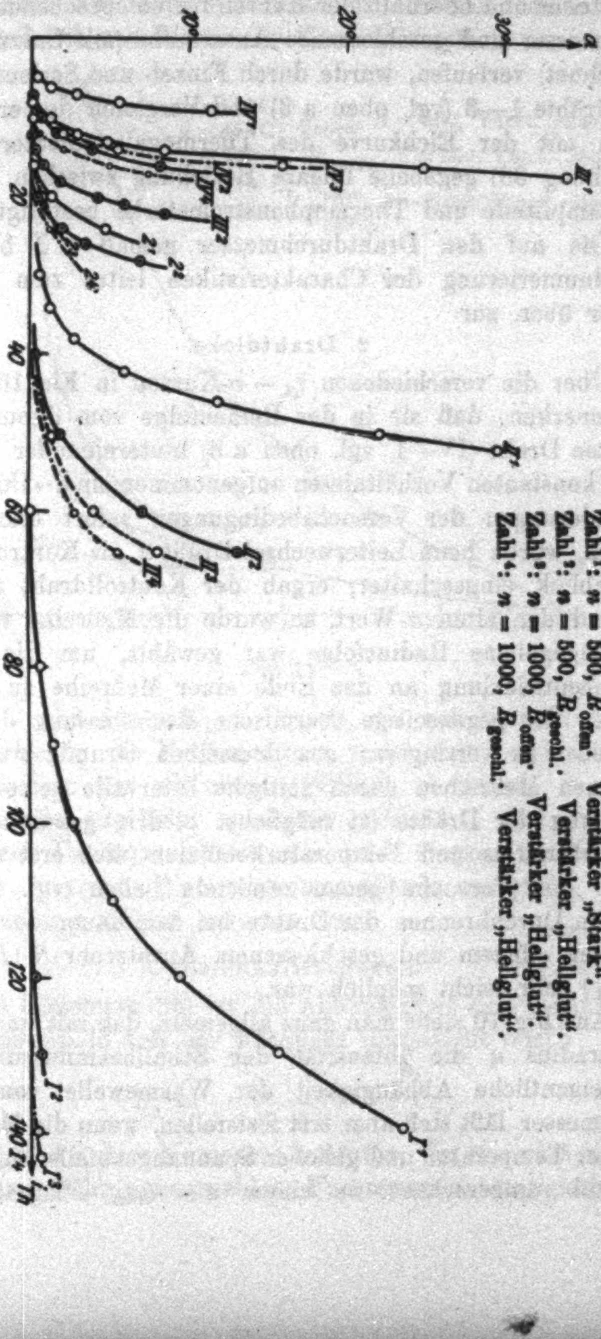


Fig. 10.

Während aus ihr für Punkt 1 ganz allgemein zu ersehen ist, daß bei richtiger Ausbildung des freiwilligen Konvektionsstromes die $i_{th} - \alpha$-Kurven (mit Index ^{1} bzw. ^{3} bezeichnet) weit steiler und oberhalb der Kurven für entsprechenden Drahtdurchmesser und geschlossenes Ansatzrohr (mit Index ^{2} und ^{4} bezeichnet) verlaufen, wurde durch Einzel- und Serienschaltung der Drähte 1—3 (vgl. oben a 3) und Vergleich der ermittelten Daten mit der Eichkurve des Thermogalvanometers die in (Gleichung 38) gegebene lineare Beziehung zwischen Wechselstromamplitude und Thermophonstromstärke bestätigt.

Die auf den Drahtdurchmesser gemäß a 3 bezügliche Grundnumerierung der Charakteristiken leitet zum nächsten Faktor über, zur

2. Drahtdicke.

Über die verschiedenen $i_{th} - \alpha$-Kurven in Fig. 10 ist kurz zu bemerken, daß sie in der Reihenfolge vom dünnsten zum dicksten Draht (IV—I, vgl. oben a 3) hintereinander bei möglichst konstanten Verhältnissen aufgenommen sind. Um gröbere Veränderungen der Versuchsbedingungen sofort erkennen zu können, wurde beim Leiterwechsel Draht 2 als Kontrolle einen Augenblick eingeschaltet; ergab der Kontrolldraht nicht annähernd den alten α-Wert, so wurde die Meßreihe verworfen. Die angegebene Radiusfolge war gewählt, um die stärkste Wärmeentwicklung an das Ende einer Meßreihe zu schieben und so die gegenseitige thermische Beeinflussung der Leiter möglichst zu verringern; aus demselben Grunde wurden die einzelnen Meßreihen durch zeitliche Intervalle getrennt. Die Belastung der Drähte ist möglichst niedrig gehalten worden, da Drahtradius und Temperaturkoeffizient sich erst nach Abschluß der Versuche genau ermitteln ließen (vgl. oben a 3) und ein Durchbrennen der Drähte bei dem dauernden Wechsel zwischen offenem und geschlossenem Ansatzrohr R (R_{offen} und $R_{\text{geschl.}}$) sehr leicht möglich war.

Aus Fig. 10 sieht man ganz allgemein, daß mit wachsendem Drahtradius a die Intensität der Schallbeeinflussung sinkt. Die eigentliche Abhängigkeit der Wärmewelle vom Drahtdurchmesser läßt sich aber erst feststellen, wenn die Meßpunkte gleicher Temperatur und gleichen Spannungsabfalls, auf linearen Maßstab umgerechnet, in einem $a - \alpha_{\text{linear}}$-Diagramm miteinander verbunden werden. Dies ist in Kurventafel Fig. 11 geschehen; natürlich sind wegen der unsicheren Temperaturbestimmung — die Drahttemperaturen wurden für die einzelnen Stromstärken aus den Widerständen ermittelt, diese selbst blieben bei höheren Werten im Konvektionsstrom nur ungenau

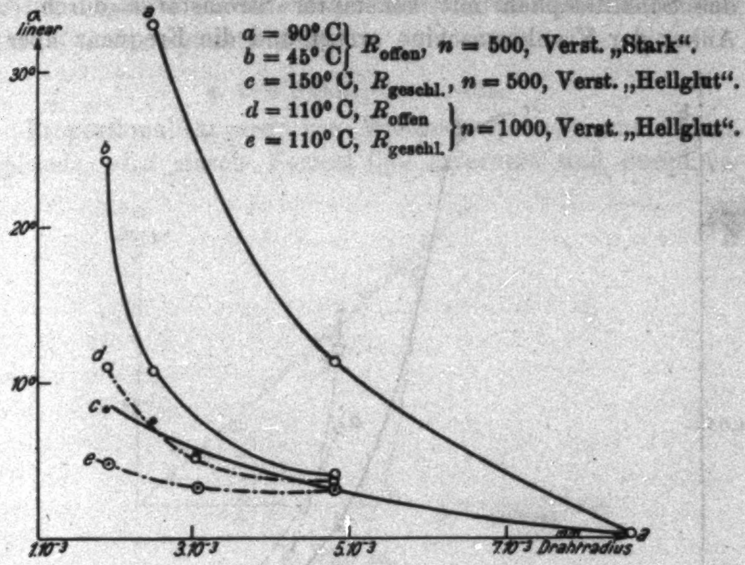


Fig. 11.

meßbar — und der wenigen Punkte, die auf diese Weise zusammengehören, die Fehlergrenzen recht weite und die Verbindungskurven nur mit einiger Willkür zu ziehen.

Immerhin erscheint qualitativ gesichert, daß mit abnehmendem Drahtquerschnitt ein sehr starker Anstieg der thermisch erregten Wechselstromamplitude einsetzt, wie er nach Gleichung (35) zu erwarten war.

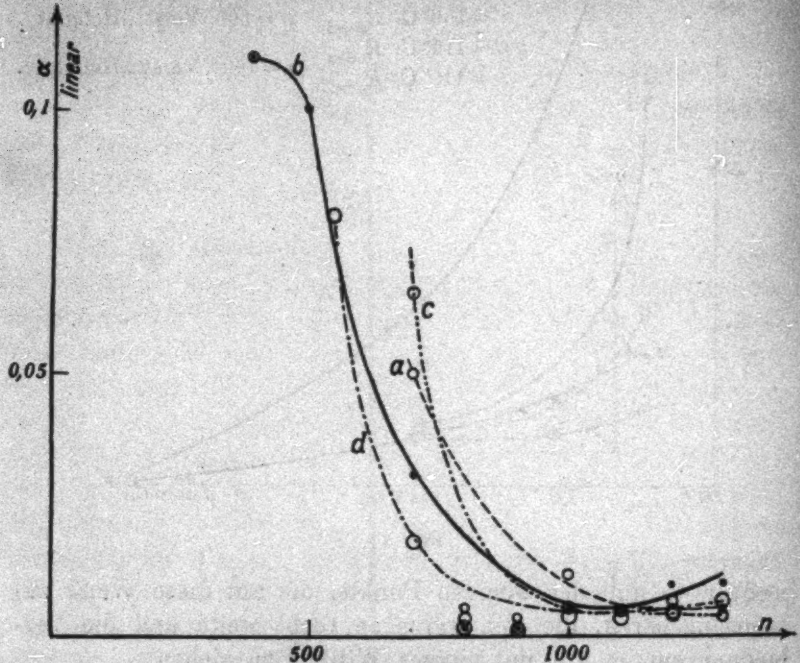
3. Die Schallfrequenz.

Nach Gleichung (35) ist die Abhängigkeit der thermischen Wechselamplitude von der Frequenz dargestellt durch

$$U_2' = \frac{G_1}{1 + c_1 \cdot n} \cdot e^{-\frac{G_2}{1 + c_1 \cdot n}},$$

wo G_1, G_2 und c_1 hier Konstante bedeuten. Zu erwarten ist also bei kleinen Schwingungszahlen Frequenzunabhängigkeit der elektrischen Wechselamplitude, dann mit steigender Tonhöhe eine Art hyperbolischen Abfalls der akustischen Empfindlichkeit des Thermophondrahtes und asymptotisches gegen Null Gehen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Beziehung wurde das Schalltelephon mit konstanter Stromstärke durch einen Anker der Frankemaschine erregt und die Frequenz über das ganze erreichbare Intervall variiert, während der jeweils als Empfänger dienende Thermophondraht ebenfalls konstanten Strom führte. Die nun registierten $n - \alpha$-Diagramme, sind in Fig. 12 mit Hilfe der Telephongalvanometer und Meßapparatureichkurven zu entzerren versucht und in ihrem wahrscheinlichen Verlauf verbunden. Es bedeuten:



Entzerrter Kurvenverlauf.
Fig. 12.

$$\left.\begin{matrix} a\,R_{\text{offen}} \\ b\,R_{\text{geschl.}} \end{matrix}\right\}\text{Draht IV, } i_{th} = 13 \text{ Milliampere;}$$

$$\left.\begin{matrix} c\,R_{\text{offen}} \\ d\,R_{\text{geschl.}} \end{matrix}\right\}\text{Draht I, } i_{th} = 119{,}5 \text{ Milliampere.}$$

Man erhält qualitativ vollkommen das theoretisch erwartete Bild; daß die Kurven für $R_{\text{geschl.}}$ in der Nähe von $n = 1100$ diejenigen für R_{offen} ansteigend überschneiden, dürfte auf eine Resonanzstelle des geschlossenen Schalltrichters zurückzuführen sein; möglicherweise könnten auch Störungen durch den Knoteneffekt vorliegen, wofür allerdings die spätere akustische Prüfung keinerlei Anhaltspunkte lieferte.

4. Die Schallamplitude.

Proportionalität zwischen Wechselamplitude und Schallamplitude wird durch Formel (35) gefordert und durch das Diagramm Fig. 13 erhärtet, in das als Abszisse die Telephonstromstärke, als Ordinate der auf linearen Maßstab umgerechnete Galvanometerausschlag α linear eingeführt ist. Die Versuchsdaten hierzu waren: Draht Nr. 2, $i_{th} = 20$ Milliampere, $n = 545$, R_{offen}.

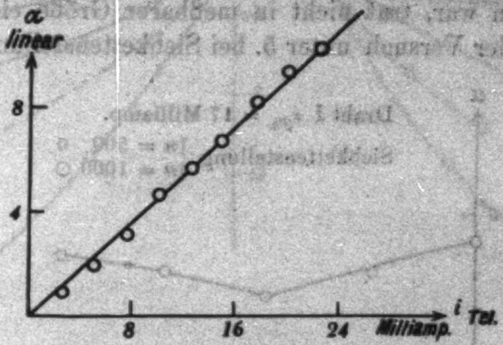


Fig. 13.

5. Die Richtung des Konvektionsstromes.

Die in Formel (35) durch das skalare Produkt $(\mathfrak{v}_0 \mathfrak{v}_1)$ zum Ausdruck gebrachte Richtungsabhängigkeit des Konvektionsstromeffekts wurde durch Drehen des Schalltrichters mit Telephon und Thermophon um eine feste Achse experimentell geprüft und voll bestätigt (Kurventafel Fig. 14). Daß für $\varphi = 90^0$ der Ausschlag nicht Null, sondern nur ein Minimum wird, hat seinen Grund im Einbau des Thermophons, der ein senkrechtes Abstreichen der Luft verhindert. Ebenso ist die Asymmetrie der Kurve zur 90-Grad-Achse auf die verschiedenen Strömungsbedingungen in Trichter und Ansatzrohr zurückzuführen.

6. Die Obertonbildung.

Im Gültigkeitsbereich von Gleichung (35) mußte der Konvektionsstromeffekt schallreine Übertragungen liefern. Es durften also z. B. für den Normalton $n = 500$ keine Obertöne in merkbarer Intensität auftreten. Dies war schon bei den früheren Versuchen durch Umstellen der Siebkette bestätigt gefunden: Trotz der so überaus starken Begünstigung der Frequenz $n = 1000$ (vgl. oben a 8) ging das Thermogalvanometer bei dieser Siebkettenstellung fast auf Null zurück. Auch eine statische Änderung des Drahtwiderstandes unter Einwirkung von Schallwellen, die bei Obertonbildung nach unserer Theorie zu erwarten war, trat nicht in meßbarer Größe ein. Schließlich zeigt der Versuch unter 5. bei Siebkettenstellung $n = 1000$ und Schallfrequenz $n = 500$ noch einmal sehr deutlich, daß der verbleibende Restausschlag des Galvanometers auf Konto des durchschlagenden Grundtones zu setzen ist; das für diese Stellung unter die alte Kurve gezeichnete Bild in Fig. 14 ergibt ordinatenverkürzt direkt die Grundwellenabhängigkeit, während der erste Oberton bei $\varphi = 90^0$ ein Maximum besitzen müßte.

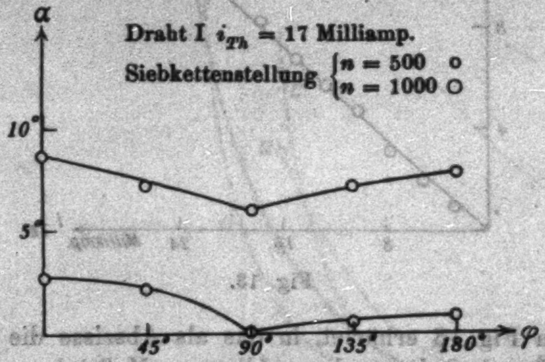


Fig. 14.

7. Die Größe des Konvektionsstromes.

Die unter a) 9. beschriebene Hilfsluftstromeinrichtung gestattete für die verschiedenen stationären Luftgeschwindigkeiten $\mathfrak{v}_0$ die Widerstandsänderung der Thermophondrähte zu bestimmen. Das Ergebnis in Kurventafel Fig. 15 stimmt mit Gleichung (34) und den eben dort gegebenen englischen Kurven 2 und 3 überein. Die thermische Wechselamplitude als Funktion von $\mathfrak{v}_0$ ließ sich leider mit dieser Einrichtung nur in Anfangskurvenstücken meßbar machen, da die akustischen Eigenschaften des Schallraumes durch Änderung der Wasserspiegelhöhe unkontrollierbar beeinflußt wurden. Die Messung durch

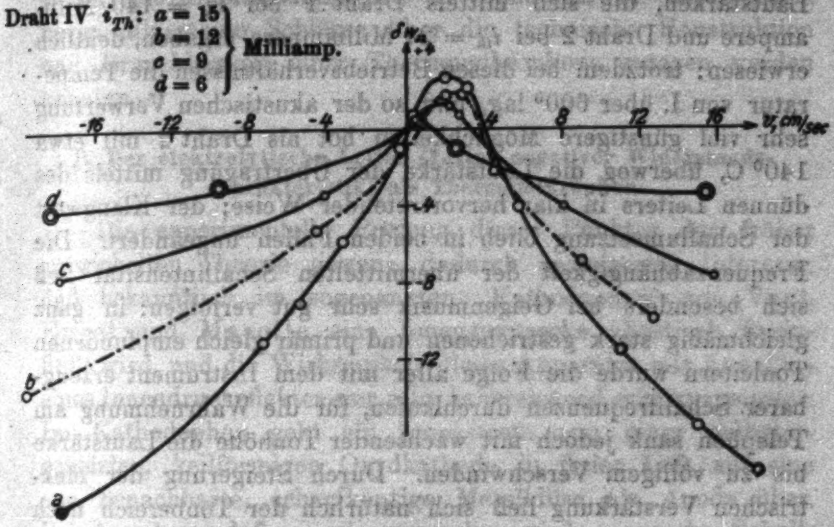


Fig. 15.

einen vollständigen Apparaturumbau zu erzwingen, schien aber nach Bestätigung der Gleichung (34) überflüssig, da sich Gleichung (35) rein mathematisch differentiell aus ihr ableitet.

8. Akustische Überprüfung der Punkte 1—7.

Die Untersuchungen 1—7 lieferten für die Verwendbarkeit des Thermomikrophones objektive Resultate, deren subjektive Überprüfung wünschenswert erschien. So trat an die Stelle der Meßapparatur (Siebkette und Meßkreis) das Telephon, an Stelle der elektrisch betriebenen Schallquelle Instrumentalmusik und die menschliche Stimme. Gegenüber der bisher gewohnten Mikrophonübertragung fiel sofort die klare und subjektiv reine Übermittlung der Schallerregungen auf, eingehendere Meßreihen bestätigten sodann vollständig das aus den bisherigen Beobachtungen gewonnene Bild. Mit steigender Thermophonstromstärke konnte mit der Lautverstärkung von

4 Röhren auf 2 Röhren zurückgegangen immer schwächer geheizt und bei i_{th} = 30 Milliampere (Draht Nr. 2) für sehr laute akustische Erregungen sogar von jeder Verstärkung abgesehen werden.

Der Einfluß der Drahtdicke wurde durch Vergleich der Lautstärken, die sich mittels Draht I bei i_{th} = 140 Milliampere und Draht 2 bei i_{th} = 24 Milliampere ergaben, deutlich erwiesen: trotzdem bei diesen Betriebsverhältnissen die Temperatur von I. über 600° lag, und so der akustischen Verwertung sehr viel günstigere Möglichkeiten bot als Draht 2 mit etwa 140° C, überwog die Lautstärke der Übertragung mittels des dünnen Leiters in klar hervortretender Weise; der Klangwert der Schallumsetzung blieb in beiden Fällen ungeändert. Die Frequenzabhängigkeit der übermittelten Schallintensität ließ sich besonders bei Geigenmusik sehr gut verfolgen: in ganz gleichmäßig stark gestrichenen und primär gleich empfundenen Tonleitern wurde die Folge aller mit dem Instrument erzeugbarer Schallfrequenzen durchlaufen, für die Wahrnehmung am Telephon sank jedoch mit wachsender Tonhöhe die Lautstärke bis zu völligem Verschwinden. Durch Steigerung der elektrischen Verstärkung ließ sich natürlich der Tonbereich nach oben erweitern, bei konstanter Verstärkung anderseits das eigenartige Kreuzen der Frequenzkurven aus Kurventafel Fig. 12 nachprüfen. Schloß man nämlich den Schalltrichter unten, so wurden hohe Töne wieder leise hörbar, die sich für das offene Schallrohr schon der Wahrnehmung entzogen, während für die tiefen Töne die Schallintensität bei freiem Trichter die bei geschlossenem weit überwog. Wechsel in der Klangfarbe in der Nähe des Schnittpunktes ließen sich nicht feststellen.

Daß der Konvektionsstrom vektoriell die Schallamplitude beeinflußt, zeigten Übertragungsversuche bei Trichterdrehung; für $\varphi = 90^0$ wurde übereinstimmend mit den Ergebnissen unter 5. ein Intensitätsminimum festgestellt, ohne daß der erste Oberton aufgetreten wäre. Schließlich bewiesen Versuche analog den in 7. für objektive Messungen beschriebenen, daß — wie nach Kurventafel Fig. 15 zu erwarten — bei geringen Wasserausströmungsgeschwindigkeiten die Schallamplitude sank, um bei größerem $\mathfrak{v}_0$ wieder erheblich anzusteigen.

So schienen die Behauptungen und Voraussagen der früher entwickelten Theorie des Schwingungs- und Konvektionsstromeffektes innerhalb der Leistungsmöglichkeiten und Meßfehler der Prüfapparatur gut bestätigt. Jedoch blieb noch die theoretisch vorteilhaft erscheinende Möglichkeit, elektrolytische Leiter als Thermomikrophon zu benutzen, zu untersuchen, bevor allgemeine Schlüsse über die technische Konstruktion und Brauchbarkeit eines Thermomikrophons gezogen werden konnten.

B. Der elektrolytische Leiter (Leiter negativer Widerstandscharakteristik) als Thermomikrophon.

Die experimentelle Prüfung dieses Punktes der früher entwickelten Theorie gewann dadurch gesteigertes Interesse, daß bekanntlich im sogenannten „Kathodophon“ von **Vogt**, **Engel** und **Masolle** eine Ionengasstrecke akustisch beeinflußt wird, und die Wirksamkeit dieses Apparates mit Annahme eines Ionendruckeffektes nur sehr unzureichend erklärt erscheint. Im Kathodophon geht ein Ionenstrom von einer gelbglutgeheizten, keilförmigen Oxydkathode in freier Luft auf eine eng benachbarte, scharfkantige Metalldüse als Anode über. Bei Annahme, daß — wie angegeben wird — nur der Schalldruck wesentlich ist, käme unter normalen Umständen eine akustische Beeinflussung der Gasstrecke in einer Änderung der freien Weglänge der Ionen, nicht ihrer Anzahl zum Ausdruck; bei den üblichen Ionenströmen von Größenordnung Mikroampere würde also selbst bei der weit übernormalen Schalldruckschwankung von $^1/_{1000}$ Atmosphäre nur eine Wechselamplitude von 10^{-9} Ampere resultieren, der Mikrophoneffekt läge auch in diesem günstigsten Falle ziemlich an der oberen Grenze unserer Verstärkungsmöglichkeiten.

Nach den an Thermophondrähten bisher erzielten Resultaten war anderseits anzunehmen, daß bei Schallbeeinflussung einer Glühkathode ebenfalls der Konvektionsstromeffekt auftreten und indirekt auch auf die Ionenstromstärke eines von ihr gespeisten Ionenstromes Einfluß nehmen würde. Gelang es also, überhaupt eine Mikrophonübertragung im Ionenstrom einer Glühkathode mittels Besprechen derselben zustande zu bringen, so mußte die Feststellung ihrer Grundursache zeigen, ob die *Ionenquelle* oder die *Ionengasstrecke* oder *beide* unter normalen Betriebsverhältnissen merkbar akustisch empfindlich seien.

Die zur Prüfung dieser Verhältnisse verwendete Anordnung folgt aus Fig. 16: Ein Hartgummizylinder von der lichten Weite des unteren Schalltrichterendes wurde mittels Bajonettverschluß an dieses angepaßt. Er trug mehrere Zentimeter herausragend einen Nernststift mit den Leitungsklemmen K_1 und K_2, der von einem rechteckigen Messingblech als Anode mit der Stromzuführung K_3 umgeben war. Der Nernststift besaß den geringsten technisch verwendbaren Durchmesser von 0,38 mm und war zur Verminderung seiner Wärmekapazität hohl gebohrt, seine Länge betrug 9 mm, seine Normalbelastung 200 Milliampere bei 90 Volt Klemmenspannung. Das Anodenblech hielt von dem Glühstift, um ihm Dehnungsspielraum zu lassen, 4 mm Abstand, der später einseitig auf 2 mm herabgesetzt wurde. Als Anodenspannung dienten 2—300 Volt, aus Hochspannungsbatterien entnommen.

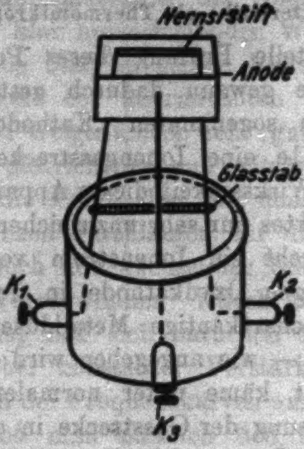


Fig. 16.

Der Versuch, im primären Heizstromkreis wie bei den Thermophondrähten einen Mikrophoneffekt festzustellen, scheiterte an den alles überdeckenden rauschenden und kratzenden Geräuschen, die durch Ionenleitung und Gasstörung in dem Glühstift hervorgerufen werden. Im sekundären Ionenstromkreis jedoch (siehe die Theorie) gelang es, akustische Zeichen elektrisch zu übertragen und schließlich durch Überlasten des Stiftes bis auf seinen doppelten Normalbetrag (etwa $^1/_2$ Ampere) mit verzehnfachter Ionenstromstärke (Größenordnung 10^{-5} Ampere) die Intensität der Schallübermittlung so zu steigern, daß mit normaler Stimme am Trichterrand gesprochene Worte hinter einem schwach geheizten Zweiröhrenverstärker gut vernehmlich waren. Allerdings zählte die Lebensdauer des Stiftes bei solcher Überhitzung nur nach Minuten.

Eindeutige Entscheidungsmöglichkeiten, ob Ionendruck- oder Konvektionsstromeffekt vorliegt, bieten sich leicht. Reine Ionendruckwirkung dürfte weder frequenzabhängig sein noch von einem Konvektionsstrom günstig beeinflußt werden, da ihm dieser höchstens Ionen aus der Entladungsbahn verbläst. Versuche auf objektiver und subjektiver Grundlage, wie oben unter A. ausgeführt, bewiesen einwandfrei die starke Abhängigkeit der akustisch erregten Wechselamplitude von beiden Faktoren und damit auch hier die Existenz des von uns vorausgesagten Effektes, ohne ein Anzeichen für eine direkte Schallbeeinflussung der ionisierten Gasstrecke zu liefern.

Die Frage nach dem eigentlichen Kathodophonprinzip entzieht sich dem Rahmen dieses Aufsatzes, doch möchte man vermuten, daß jener Apparat mit starkem Potentialgefälle an den Elektroden im Stoßionisationsgebiet arbeitet. Da die spezielle Anordnung beim Kathodophon dank möglicher elektrischer Spitzenwirkung entscheidend von der oben für normale Betriebsbedingungen getroffenen abweicht, ist natürlich das erhaltene Resultat auch nur insofern übertragbar, als es die Existenz eines „normalen“ Ionendruckeffektes wirksamer Größenordnung verneint. Der Konvektionsstromeffekt umgekehrt wird beim Kathodophon wegen der sehr dicken Glühkathode und dadurch gesteigerten Wärmeträgheit keine Rolle spielen.

Für das Thermomikrophon scheint nach den erhaltenen Resultaten durch Verwendung hoch erhitzter elektrolytischer Leiter, wenigstens in der versuchten Form, keine Leistungssteigerung erzielbar, da eine direkte Benutzung des Heizstromes unmöglich wird und die durch Temperaturerhöhung erzielten Vorteile durch Nachteile in den Leiterdimensionen und Betriebsbedingungen erkauft werden müssen.

C. Das Thermomikrophon als technischer Apparat.

Nach Klärung aller Voraussetzungen wurden zwei Thermomikrophone, die eine Reihe von 10 bis 15 sehr dünnen Drähten in Serienschaltung enthielten, in nachstehender Form gebaut (Figg. 17 u. 18). Fig. 17 zeigt den Apparat betriebsfertig in seiner Schornsteinform von außen mit Sprechmuschel, Unterbringung des Thermophondrahtes in einem Zylinder und abgebogenen Ausgangsöffnungen mit Schutznetz, um den Draht möglichst gegen Beschädigungen zu sichern. Fig. 18 zeigt das Mikrophon zerlegt und läßt in dem aufgeschraubten Mittelteil das Ringgitter der Drahthalter und die quergespannten Thermophondrähte erkennen.

Fig. 17.

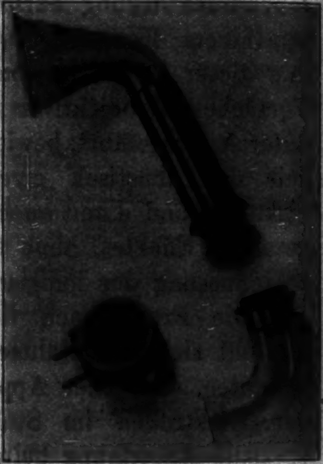


Fig. 18.

Der neue Mikrophontyp ist natürlich dem normalen an Lautstärke weit unterlegen, aber betriebsstabil, schallrein und hinter einer Verstärkerröhre für alle akustischen Zwecke brauchbar; Verständigung läßt sich sogar schon ohne Verstärkung erzielen, falls laut in den Apparat gesprochen und die Temperatur der Drähte bis dicht unter Rotglut gesteigert wird. Die Frequenzabhängigkeit des Thermomikrophons läßt sich durch Wahl sehr dünner Drähte auf relativ weiten Bereichen unschädlich machen und im übrigen, da sie keine Selektivität zeigt, elektrisch kompensieren.

Für Musikübertragungen könnte man dem Apparat gut eine zweckentsprechendere Form geben, z. B. ihn ähnlich wie eine Hängelampe ausbilden, über den Musizierenden befestigen und, mit durch Heizspirale regulierbarem, Hilfsluftstrom ausrüsten. Dann würde er vielleicht in ernste Konkurrenz mit den besten anderen Mikrophonen treten können. Dies jedoch zu verfolgen, liegt nicht in unserem Zuständigkeitsbereich, sondern in dem der Technik.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) lag die Aufgabe vor, die dort entwickelte Theorie des Thermophons experimentell zu prüfen und gegebenenfalls die technischen Möglichkeiten des Apparates zu untersuchen. Dies geschah in folgenden Schritten:

1. Es wurde eine Anordnung geschaffen, die Wechselamplituden bis 10^{-7} Amp. (bei Ausschalten der Siebkette bis 10^{-9} Amp.) zu messen gestattete.

2. Die entwickelte Theorie des Konvektionsstromeffektes erfuhr ihre experimentelle Bestätigung, indem alle physikalisch frei verfügbaren Parameter in ihrer Einwirkung auf die Schallübertragung objektiv messend verfolgt wurden.

3. Eine umfassende Überprüfung des Beobachtungsmaterials durch subjektive Methoden lieferte übereinstimmende Resultate.

4. Die Wirksamkeit elektrolytischer Leiter (Leiter negativer Widerstandscharakteristik) als Thermomikrophonmaterial wurde geprüft; zugleich wurde gezeigt, daß der Arbeitsweise des sogenannten Kathodophons kein „normaler“ Ionendruckeffekt zugrunde liegen kann.

5. Die technische Brauchbarkeit des Thermomikrophons wurde an Hand selbstgebauter Apparate bewiesen.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Institut für angewandte Elektrizität zu Göttingen auf Anregung seines Direktors, Hrn. Professors M. Reich. Ich möchte auch an dieser Stelle

---

1) a. a. O.

meinem hochverehrten Lehrer, der mir in weitherzigster Weise alle Hilfsmittel zur Verfügung stellte, herzlichsten Dank für stete Förderung aussprechen und ebenso den damaligen Assistenten des Instituts, Hrn. Dr. R. **Berthold** und Dr. A. **Götz**, für ihre immer freundliche Hilfsbereitschaft danken. Nicht in letzter Linie gilt dieser Dank auch dem Institutsmechanikermeister, Hrn. **Müller**, für seine ausgezeichnete Hilfe, ohne die sich manche Pläne nicht hätten durchführen lassen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. Februar 1925.)

---

5. *Zum Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit (Adiabatenhypothese);*

von M. v. Laue.

---

1. Bei den bisherigen Beweisen des **Ehrenfest**schen Prinzips der mechanischen Transformierbarkeit erscheinen im allgemeinen als Ausnahmestellen, an denen die adiabatische Invarianz der Wirkungsgrößen I_k nicht gewährleistet werden kann, alle die Fälle, in denen zwischen den f mittleren Bewegungen ω_k irgendeine Rationalitätsbeziehung $\sum_1^f \tau_k \omega_k = 0$ (τ_k ganzzahlig) besteht. Nun hat schon **Burgers**, dem wir den Beweis des Prinzips verdanken[1]), darauf hingewiesen[2]), daß man bei jeder noch so kleinen adiabatischen Veränderung, welche überhaupt die ω_k beeinflußt, notwendig unendlich oft über solche Stellen hinweggeht; wird z. B. nur die eine mittlere Bewegung ω_f verändert, so bestehen zwischen ihr und der Summe

$$\sum_1^{f-1} \tau_k \omega_k ,$$

falls die ganzen Zahlen τ_k hier vorgegeben sind, in jedem noch so kleinen Wertebereich unendlich oft solche Beziehungen. Es könnte danach so scheinen, als wäre das Prinzip durch das Verbot, über einen Entartungszustand hinwegzugehen, praktisch aufgehoben.

Freilich hat schon **Born**[3]) dies Verbot etwas eingeschränkt. Wie sein Buch im Anschluß an **Burgers** zeigt, ist nämlich

$$(1) \qquad \frac{d I_k}{d t} = - \dot{a} \frac{\partial}{\partial w_k} \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right),$$

---

[1]) J. M. **Burgers**, Verslagen Amsterdam 25. S. 25, 918 u. 1055. 1917.

[2]) J. M. **Burgers**, Dissertation Leiden S. 244. 1918.

[3]) M. **Born**, Vorlesungen über Atommechanik, § 16. Berlin 1925.

wobei S die Funktion ist, welche die Berührungstransformation zwischen den Lagekoordinaten q_k und den zugehörigen Impulsen p_k einerseits, den Winkel- und Wirkungsvariabeln w_k und I_k andererseits kennzeichnet. a bezeichnet den adiabatisch beeinflußten Parameter, $\dot a$ die konstante Geschwindigkeit seiner Veränderung. Und wie ebendort gezeigt, ist $\frac{\partial}{\partial w_k}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)$ identisch in den w_k durch eine Fourierreihe

$$(2) \qquad \sum B_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i \sum\limits_1^f \tau_\alpha w_\alpha}$$

dargestellt, der das konstante Glied fehlt. Es lassen sich Fälle angeben, in denen gewisse Koeffizienten $B_{\tau_1 \ldots \tau_f}$ Null sind. Entartungsfälle, welche die zugehörigen Exponenten $\sum \tau_\alpha w_\alpha$ betreffen, sind dann offenbar ohne Bedeutung. Wenn, wie im Beispiel des anisotropen Oszillators in einer Ebene, d. h. eines Massenpunktes unter dem Einfluß einer aus dem Potential $\frac{1}{2}(\lambda x^2 + \mu y^2)$ ableitbaren Kraft, nur Summanden mit den Exponenten $\tau_1 w_1$ oder $\tau_2 w_2$ auftreten, kann die Entartung überhaupt nichts mehr ausmachen.

Aber die Bedeutung des Prinzips wäre wohl kaum sehr groß, wäre es auf derartige Fälle beschränkt, die der gesamten Mannigfaltigkeit der bedingt periodischen Vorgänge gegenüber, auf die man es anzuwenden wünschen muß, nur seltene Ausnahmen darstellen. Wir möchten ihm deswegen einen neuen Beweis geben, der die Mehrzahl der bisher als Ausnahmen für das Prinzip betrachteten Entartungsstellen als harmlos nachweist. Es stellt sich dabei von selbst heraus, daß die als wesentliche Ausnahmen bekannten Entartungsfälle dies auch wirklich sind.

Wir schließen aus Formel (1) durch Integration über die Zeit von $t = 0$ bis $t = T$

$$(3) \qquad \frac{I_k(T) - I_k(0)}{\dot a T} = -\frac{1}{T}\int\limits_0^T \frac{\partial}{\partial w_k}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right) dt \,,$$

und gehen zu dem Grenzfall über, daß $\dot a$ verschwindend klein, T aber gleichzeitig derartig groß wird, daß das Produkt $\dot a T$, welches ja die gesamte Änderung des Parameters a angibt, einen vorgegebenen Wert behält. Indem wir für den Integranden die Reihe (2) einsetzen, kommen wir auf eine Summe von Integralen, deren jedes die Form

$$\frac{1}{T}\int_0^T B\, e^{2\pi i \sum \tau_a w_a}\, dt \tag{4}$$

hat, und wenden darauf die Methoden an, welche man von jeher in der Wellenoptik für Integrale dieser Gestalt benutzt. Dabei ist der Koeffizient B von allen Wirkungsveränderlichen I_k und außerdem vom Parameter a abhängig, und durch deren Vermittlung eine Funktion der Zeit. Die Differentialquotienten dw_k/dt wären für die ungestörte Bewegung bei konstantem a gleich den mittleren Bewegungen ω_k, die natürlich ebenfalls von den I_k und von a abhängen. Hier aber gilt[1])

$$\frac{dw_k}{dt} = \omega_k + \dot{a}\,\frac{\partial}{\partial I_k}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right); \tag{5}$$

$\partial S/\partial a$ wird dabei als eine stets endliche Funktion der w_r angenommen.

2. Zunächst sei für die betrachtete Veränderung von a zeitlich der Differentialquotient der in Formel (4) auftretenden Summe $\sum_1^f \tau_a w_a$ überall von Null verschieden. Dann führen wir durch die Substitution

$$2\pi \sum_1^f \tau_a w_a = T\zeta$$

die neue Veränderliche ζ statt t ein. Unbeschadet der Allgemeinheit dürfen wir allen w_k für $t = 0$ den Wert Null beilegen; sie sind ja nur bis auf additive Konstanten definiert. Dann ist die untere Integrationsgrenze Null. Zur Zeit T haben dann nach Formel (5) alle w_k Werte, die sich durch Multiplikation von T mit einem endlichen Faktor ergeben. Deshalb ist die obere Grenze irgendeine endliche Größe Z, deren Vorzeichen sich nach dem Vorzeichen von $d/dt \sum \tau_a w_a$ richtet und für das Folgende gleichgültig ist. So finden wir für das Integral (4) den Wert

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^Z \frac{B}{\sum \tau_a \frac{dw_a}{dt}}\, e^{iT\zeta}\, d\zeta\,.$$

---

[1]) M. Born, a. a. O.

Lassen wir nun in dem erwähnten Grenzübergang T über alle Grenzen wachsen, so verbürgt uns ein von **Kirchhoff**[1]) aus der Theorie der Fourierreihen in die Optik übernommener Satz

$$\lim_{k=\infty} \int_0^Z \frac{dF}{d\zeta} e^{ik\zeta} d\zeta = 0$$

das Verschwinden des Integrals für den Fall, daß $F(\zeta)$ oder hier

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\zeta \frac{B}{\sum \tau_a \frac{d w_a}{d t}} d\zeta = \frac{1}{T} \int_0^t B\, d t$$

eine endliche und stetige Funktion der oberen Grenze ist. Daran aber dürfte wohl in allen vorkommenden Fällen kein Zweifel bestehen.

Da es auf den Wert von Z dabei nicht ankommt, erübrigt sich die Untersuchung, wie sich dieser Wert bei dem Grenzübergang verändert, zumal er jedenfalls endlich bleibt.

3. Der Schluß versagt, wenn an einer Stelle des adiabatischen Übergangs

$$\sum \tau_a \frac{d w_a}{d t} = 0 \tag{6}$$

ist; denn **Kirchhoff** muß beim Beweise jenes Satzes voraussetzen, daß im Grenzfall $k = \infty$ die Funktion F für zwei benachbarte Nullstellen von $\sin k\zeta$ bzw. $\cos k\zeta$ Werte hat, deren Unterschied unter jeder Grenze liegt. Das aber ist hier nicht mehr gewährleistet. Dann setzt ein anderes, ebenfalls in der Optik wohlbekanntes Verfahren ein, daß man aus dem Integral (4) den Teil absondert, der sich auf die singuläre Stelle und ihre Umgebung bezieht. Das Verschwinden der übrigen Teile verbürgt das soeben Bewiesene.

Wir schreiben dem Parameter a an der singulären Stelle den Wert 0 zu; er mag zur Zeit t_0 erreicht werden, so daß

$$a = \dot{a}\,(t - t_0) \tag{7}$$

ist. Wir wollen ferner annehmen, daß die adiabatische Veränderung im entarteten Zustand, also bei $a = 0$, beginnt und zu positiven Werten a fortschreitet; da sie umkehrbar ist, gilt das zu Beweisende ebenso, falls sie in ihm endet oder über ihn hinweg führt. Wir nehmen an, die Entartung finde so statt, daß, falls $a < A$,

---

[1]) G. **Kirchhoff**, Vorlesungen über mathematische Optik, § 4. Leipzig 1891.

$$\sum \tau_a \omega_a = \frac{m+1}{2\pi} \lambda \cdot a^m \tag{8}$$

ist, und es bedeute λ eine Konstante, m eine positive Zahl. Diese Gleichung gilt im Grenzfall $\delta = 0$; solange er nicht erreicht ist, tritt nach Formel (5) an ihre Stelle

$$\sum \tau_a \frac{d w_a}{dt} = \frac{1}{2\pi}\left((m+1)\lambda a^m + \delta f(w_k, a)\right) \tag{8a}$$

wo f eine beliebige endliche Funktion von a und allen w_k bedeutet. Nach Formel (7) folgt daraus durch Integration:

$$\sum \tau_a w_a = \frac{1}{2\pi}\left(\lambda \delta^m (t-t_0)^{m+1} + \delta \int_{t_0}^{t} f\, dt\right).$$

Die Integrationskonstante dürfen wir wegen der erwähnten Willkür in den Winkelvariabeln fortlassen. Obwohl B mit a und daher im allgemeinen mit der Zeit veränderlich ist, dürfen wir A als hinreichend klein annehmen, daß es für die Zeit von t_0 bis $t_0 + A/\delta$, in welcher a den genannten Bereich durchläuft, als konstant anzusehen ist. So finden wir für den in Rede stehenden Teil des Integrals (4):

$$\frac{B}{T} \int_{t_0}^{t_0 + \frac{A}{\delta}} e^{i\lambda \delta^m (t-t_0)^{m+1}} \cdot e^{i\delta \int_{t_0}^{t} f\, dt}\, dt, \tag{9}$$

oder bei Einführung der Veränderlichen $\zeta = (t - t_0) \cdot |\lambda \delta^m|^{\frac{1}{m+1}}$

$$\frac{B}{\delta T} \left|\frac{\delta}{\lambda}\right|^{\frac{1}{m+1}} \int_0^{A\left|\frac{\lambda}{\delta}\right|^{\frac{1}{m+1}}} e^{\pm i\zeta^{m+1}} \cdot e^{i\delta \int_{t_0}^{t(\zeta)} f\, dt}\, d\zeta. \tag{10}$$

Im Grenzfall $\delta = 0$, $T = \infty$ wird zwar $t(\zeta)$ über alle Grenzen wachsen, bleibt aber notwendig kleiner als T; so daß $\int_{t_0}^{t(\zeta)} f\, dt$ kleiner bleibt als T, multipliziert mit einem endlichen Faktor. Deswegen ist $\delta \int_{t_0}^{t(\zeta)} f\, dt$ auch im Grenzfall eine stets endliche Funktion $\varphi(\zeta)$.[1] Ferner wird zwar $A\,|\lambda/d|^{\frac{1}{m+1}}$ unendlich groß. Trotzdem bleibt

$$\int\limits_0^\infty e^{\pm i(\zeta^{m+1}+\varphi(\zeta))}\,d\zeta$$

endlich. Denn setzt man $\zeta^{m+1}+\varphi(\zeta)=\xi^{m+1}$, so wird

$$e^{\pm i(\zeta^{m+1}+\varphi(\zeta))}\,d\zeta = e^{\pm i\xi^{m+1}}\frac{\xi^m\,d\xi}{\zeta^m+(m+1)^{-1}\varphi'(\zeta)},$$

unterscheidet sich also für hinreichend große Werte von ζ nicht von $e^{\pm i\xi^{m+1}}d\xi$. Aus der Theorie der Eulerschen Integrale aber ist bekannt, daß

$$(11)\qquad \int\limits_0^\infty e^{\pm i\xi^{m+1}}\,d\xi = \frac{1}{m+1}\,e^{\pm i\frac{\pi}{2(m+1)}}\,\Gamma\left(\frac{1}{m+1}\right)$$

endlich ist.[2] Die einander gleichen Integrale (9) und (10) verschwinden also wegen des nullwerdenden Faktors $|d/\lambda|^{\frac{1}{m+1}}$ in Formel (10). Doch sei sogleich hier bemerkt: Dies Verschwinden findet wegen jenes Faktors in um so geringerem Maße statt, je größer m und je kleiner $|\lambda|$ ist, je langsamer somit nach Formel (8) die Annäherung oder der Durchgang durch die Entartungsstelle stattfindet.

Wir können also sagen: *Die adiabatische Invarianz der Wirkungsveränderlichen I_k ist auch bei der Entartung eines in der Fourierreihe für $\partial S/\partial a$ auftretenden Exponenten gewährleistet, falls die Annäherung an diesen Zustand oder der Durchgang durch ihn unter die Voraussetzung (8) fällt.* Das bleibt richtig, wenn sich für den gleichen Wert des Parameters a mehr als eine Rationalitätsbeziehung zwischen den mittleren Bewegungen ω_k einstellt, also mehrfache Entartung eintritt, vorausgesetzt, daß jene Bedingung für jede dieser Entartungen gilt.

---

[1] Wollte man auf der rechten Seite von Gleichung (5) und (8a) noch Glieder mit $d^2, d^3\ldots$ berücksichtigen, so fände man durch die entsprechende Überlegung, daß sie beim Grenzübergang in Gleichung (10) verschwinden.

[2] Vgl. z. B. im Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung von **J. A. Serret**, deutsch von **A. Harnack**, Bd. II, S. 153. Leipzig 1899. Es ist nämlich

$$\int\limits_0^\infty e^{i\xi^{m+1}}\,d\xi = \frac{1}{m+1}\int\limits_0^\infty x^{\frac{1}{m+1}-1}\,e^{ix}\,dx\,.$$

4. Unwesentlich ist auch die bisherige Voraussetzung der konstanten Veränderungsgeschwindigkeit des adiabatisch beeinflußten Parameters a. Es werde etwa die Veränderung eines Parameters b durch die Gleichung

$$b = \varphi(\beta t)$$

dargestellt; wir dürfen φ als eine umkehrbar eindeutige reguläre Funktion betrachten; die Konstante β ist dazu bestimmt, beim Grenzübergang unendlich klein zu werden und damit auch die Geschwindigkeit $\dot{b}$ unendlich klein zu machen. Gleichzeitig muß dann die Dauer T des Vorgangs so zunehmen, daß βT einen vorgegebenen Wert behält. Die erste Ableitung von φ soll höchstens an den Endpunkten der Transformation Null sein; und dann soll es dort jedenfalls eine von Null verschiedene Ableitung $\varphi^{(n)}$ geben. Dann brauchen wir nur durch die Gleichung

$$b = \varphi(a)$$

die Funktion a von b einzuführen und haben damit wieder einen Parameter mit konstanter Abänderungsgeschwindigkeit. Die Bedingung (8) lautet für beide Parameter a und b bis auf den Wert der Konstanten λ gleich, falls φ' nicht Null ist. Ist aber $\varphi^{(n)}$ die erste nicht verschwindende Ableitung von φ, so tritt statt m der Exponent m/n auf, was auch nichts Wesentliches ändert.

Den Ausschluß von der Bewegung des Systems systematisch angepaßten Eingriffen gewährleistet der Grenzübergang; denn wie man auch die Funktion φ wählen mag, ist sie für einen bestimmten Wert von β der Bewegung angepaßt, (also bei einem Pendel etwa besonders schnell veränderlich an den Umkehrpunkten), so verliert sie diese Anpassung beim Übergang zu kleineren Werten.

5. Zum Schluß wollen wir nun noch zeigen, daß die Beispiele, in denen erwiesenermaßen die Invarianz der I_k nicht gilt, nicht unter die Voraussetzung (8) fallen, daß also kein Widerspruch auftritt. Bei den meisten dieser Beispiele nimmt man nämlich an, daß die Transformation auf eine *endliche* Strecke durch den Entartungszustand führt; so, wenn man beim anisotropen Oszillator die beiden Schwingungszahlen allmählich gleich werden läßt, dann die Hauptachsen um einen endlichen Winkel dreht und nun wieder zu un-

gleichen Schwingungszahlen übergeht.[1]) Oder wenn man die Kepplerellipse der **Newtonschen** Dynamik im Verlaufe der Transformation dadurch abändert, daß man in ihren zweiten Brennpunkt ein anderes Anziehungszentrum von veränderlicher, aber stets geringer Stärke bringt; denn dann ist in jedem Stadium die Bahn eine geschlossene, wie sie einer entarteten Bewegung entspricht.[2]) Dies paßt zu der obigen Bemerkung, daß die Tendenz zur Veränderung der I_k zunimmt, wenn die Geschwindigkeit des Durchgangs durch den entarteten Zustand abnimmt. Auch sieht man unmittelbar an Gleichung (3), daß $I_k(T) - I_k(0)$ nicht verschwinden kann, wenn in der Fourierreihe für $\frac{\partial}{\partial w_k}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)$ ein oder mehrere Exponenten infolge Entartung längs eines endlichen Teils der Transformation konstant sind.

Bewegt sich ein einzelnes Elektron um einen Atomkern, so bedingt das Auftreten eines äußeren magnetischen Feldes bekanntlich das Hinzutreten einer neuen mittleren Bewegung, nämlich der Larmorpräzession. Verschwindet das Feld, so tritt mit dem Fortfall dieser Präzession eine Entartung auf. Schaltet man dann ein Magnetfeld ein, welches gegen das frühere einen endlichen Neigungswinkel hat, so entspricht dieser Vorgang ganz jener Drehung des Achsenkreuzes beim anisotropen Oszillator. Die Wirkungsgröße, auf der die Richtungsquantelung beruht, kann ihren Wert nach den Grundsätzen der Mechanik nicht wahren. Stellt sie sich dennoch auf einen Quantenwert ein, so ist das, wie schon **Bohr** ausgeführt hat, ein typisch nicht-mechanischer Vorgang.

6. Einer besonderen Untersuchung bedarf das **Ehrenfest**sche[3]) Beispiel des Kreispendels, das unter der Wirkung einer allmählich abnehmenden Richtkraft schwingt. Seine Schwingungsenergie nimmt dabei ab; denn die Arbeit, die es bei einem Aufstieg von der Ruhelage bis zum vollen Ausschlag abgibt, gewinnt es bei der Rückkehr in die Ruhelage wegen der ge-

---

[1]) N. **Bohr**, On the quantum theory of line-spectra, D. Kgl. Vidensk. Selsk. Skrifter, naturvidensk. og mathem. Afd., 8 raekke, 4. S. 24. 1918; M. **Born**, a. a. O.

[2]) N. **Bohr**, a. a. O.

[3]) P. **Ehrenfest**, Ann. d. Phys. 51. S. 327. 1916.

ringeren Stärke der Kraft nicht ganz wieder. Trotzdem nimmt die Amplitude Φ immer mehr zu; denn da bei dem genannten Aufstieg die Kraft kleiner ist, als bei dem vorhergehenden Abstieg, kommt es mit der dabei gewonnen kinetischen Energie jetzt zu einem höheren Punkt. So nähert sich Φ mehr und mehr dem Wert π, bei welchem das Pendel „umkippt“. Später durchläuft es die volle Kreisperipherie immer im gleichen Sinn.

Im Augenblick des Umkippens geht es durch einen Entartungszustand. Denn die Schwingungsdauer ist bekanntlich bis auf einen stets endlichen Faktor gegeben durch das Integral

$$\int_0^1 \frac{d\sigma}{\sqrt{(1-\sigma^2)\left(1-\frac{E}{g}\sigma^2\right)}},$$

in welchem E die Energie[1]), g mit einem konstanten Faktor der Kraft proportional ist. Die Amplitude ist bestimmt durch die Gleichung

$$\sin^2\frac{\Phi}{2} = \frac{E}{g}.$$

Nähert sich das Verhältnis E/g dem Wert 1, so wird das Integral unendlich wie

$$-\log\left(1-\frac{E}{g}\right).$$

Setzen wir

(11a) $$1-\frac{E}{g} = a,$$

so kennzeichnet das Verhalten der Schwingungszahl die Formel:

(12) $$\omega = -\frac{1}{2\pi}\,\frac{\lambda}{\log a}.$$

Verstehen wir wieder unter a jenen mit konstanter Geschwindigkeit adiabatisch beeinflußten Parameter, so wird danach der entartete Zustand bei Abnahme von a bis zum Wert 0 schneller erreicht, als nach der Annahme (8) für irgendeinen Wert von m. Schon darin liegt, daß Gleichung (12) keinen Grund für ein Abweichen von der adiabatischen Invarianz der Wirkungsgröße I ergibt. In der Tat bestätigt dies die Rechnung.[1] Die Ursache für dies Abweichen liegt vielmehr in dem Versagen der Fourierdarstellung für $\partial S / \partial a$, die allen unseren Betrachtungen zugrunde liegt.

---

[1]) Die Energie $E = 0$ entspricht dem Ruhen des Pendels im tiefsten Punkt des Kreises.

Auch ohne rechnerische Ausführung überzeugt man sich davon wie folgt. Im Grenzfall $\Phi = \pi$ wird jeder Teil der Bahn mit endlicher Winkelgeschwindigkeit zurückgelegt, nur beim Scheitel wird die Geschwindigkeit Null. Im Gegensatz dazu muß die Winkelvariabele w den ganzen Bereich von 0 bis 1 mit konstanter Geschwindigkeit durchlaufen. Also ist sie überall auf der Peripherie gleich Null und nur im Scheitel selbst macht sie einen Sprung um 1. Es versteht sich von selbst, daß dann eine Fourierzerlegung

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \sum B_\tau \, e^{i \tau w}$$

unmöglich ist, zumal $\partial S / \partial a$ eine mit Ausnahme des Scheitels durchaus reguläre Funktion des Ortes darstellt.

---

[1] Nach Formel (12) ist nämlich, falls wir dem Wert $a = 0$ die Zeit $t = 0$ zuordnen,

$$2 \pi w = - \frac{\lambda}{\dot{d}} \int\limits_0^{\dot{d} t} \frac{d a}{\log a} = - \frac{\lambda}{\dot{d}} \, l i (\dot{d} t) \,,$$

und der kritische Teil des Integrals (4) läßt sich schreiben:

$$\frac{B}{T} \int\limits_0^{\frac{A}{\dot{d}}} d t \, e^{- \frac{i \lambda}{\dot{d}} l i (\dot{d} t)} \,.$$

Der Grenzwert A des Parameters a muß dabei kleiner als 1 gewählt werden, was auch schon durch (11a) verlangt wird. Führt man

$$\zeta = l i (\dot{d} t)$$

als Integrationsvariabele ein, so findet man dafür

$$\frac{B}{\dot{d} T} \int\limits_0^{l i (A)} \log (\dot{d} t) \, e^{- i \frac{\lambda}{\dot{d}} \zeta} \, d \zeta \,.$$

Im Grenzfall $\dot{d} = 0$, $T = \infty$ verschwindet dies Integral, weil

$$\int\limits_0^{\zeta} \log (\dot{d} t) \, d \zeta = \dot{d} \, t (\zeta)$$

für zwei benachbarte Wurzeln von $\frac{\cos}{\sin} \left(\frac{\lambda}{\dot{d}} \zeta \right)$ Werte hat, die im Grenzfalle $\dot{d} = 0$ einander, gleich werden.

(Eingegangen 3. Februar 1925.)

6. *Über die Bestimmung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes an Quecksilber;*

von Sophie Taubes.

§ 1. Nach **Einstein** gilt für den lichtelektrischen Effekt bekanntlich die Gleichung:

$$h(\nu - \nu_0) = \tfrac{1}{2} m v^2,$$

wobei die rechte Seite der Gleichung die kinetische Energie bedeutet (m = Masse, v = Geschwindigkeit), die durch die Strahlung von der Frequenz ν auf das ausgelöste Elektron übertragen wird; $h\nu_0$ ist die Austrittsarbeit, die das Elektron leisten muß, um aus dem Innern der Substanz bis an und durch die Oberfläche zu gelangen. Ist $\nu = \nu_0$, so wird die kinetische Energie der durch das Licht ausgelösten Elektronen Null, d. h. es werden *gerade keine* Elektronen mehr frei.

Diese Grenzfrequenz ν_0, die sogenannte langwellige oder rote Grenze des lichtelektrischen Effektes, ist eine charakteristische Materialkonstante.

§ 2. Es gibt zwei wesentlich verschiedene Methoden, um die langwellige Grenze einer festen oder flüssigen Substanz zu bestimmen.

1. Bestimmung an *makroskopischem* Material mit Hilfe einer Photozelle. Eine der beiden Elektroden der Zelle besteht aus dem zu untersuchenden Material und wird mit Licht bestrahlt. Man mißt nun a) entweder die Anzahl der Elektronen, die pro Einheit der auffallenden, oder besser der absorbierten Lichtenergie ausgelöst werden, bei einer hinreichend großen beschleunigenden Spannung, d. h. den sog. Sättigungsstrom als Funktion der Wellenlänge. Die rote Grenze bestimmt man durch Einengen zwischen eine noch wirksame und eine nicht mehr wirksame Wellenlänge. Dabei wird entweder der Strom galvanometrisch oder die Aufladung mit Hilfe eines Elektrometers gemessen.[1]) Oder b)[2]) man be-

---

[1]) **R. Pohl** u. **P. Pringsheim**, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**. S. 474. 1911; **R. Hammer**, Phys. Rev. **20**. S. 198. 1922.

[2]) **O. W. Richardson** u. **K. T. Compton**, Phil. Mag. **24**. S. 575. 1912.

stimmt für jede Frequenz die *maximale Austrittsgeschwindigkeit* der Elektronen, d. h. man mißt z. B. diejenige verzögernde Spannung V, bei der gerade keine Elektronen mehr ausgelöst werden, und trägt sie als Funktion der Frequenz auf. Nach der Beziehung $h(\nu - \nu_0) = \varepsilon V$ (ε Ladung des Elektrons) muß dann bei der graphischen Darstellung eine Gerade resultieren, deren Neigung durch h gegeben ist, und deren Schnittpunkt mit der Frequenzachse die Abszisse ν_0 hat. Bei dieser Methode fällt also die Einengung fort.

Die Methode der Photozelle ist die meist gebräuchliche; sie wurde von sehr vielen Autoren zur Bestimmung der langwelligen Grenze fast sämtlicher Substanzen angewandt. Die Unterschiede zwischen den Werten, die für die gleiche Substanz angegeben werden, schwanken aber bis zu etwa 1200 Å.-E.[1])

2. Die *mikroskopische*[2]) Methode besteht in folgendem:

Kleine Teilchen der betreffenden Substanz von der Größenordnung 10^{-4}—10^{-5} cm Durchmesser werden in einem Millikanschen Kondensator mit ultraviolettem Licht von verschiedenen Frequenzen bestrahlt und die rote Grenze wie oben durch Einengen bestimmt. Dieser Weg ist das vollkommene Analogon zur makroskopischen Methode a). Das Teilchen selber dient dabei als Galvanometer. Das zur makroskopischen Methode b) analoge Meßverfahren ist bisher noch nicht angewendet worden, es geschieht dieses in der vorliegenden Arbeit.

Die Teilchenmethode, wie sie von **Derieux** für Quecksilber und von **Kelly** für Isolatoren verwendet wurde, scheint gegenüber den anderen Versuchsanordnungen einige prinzipielle Vorteile zu haben.

Folgende Schwierigkeiten, die bei der Photozelle wohl die Hauptfehlerquellen bilden, werden bei der Teilchenmethode umgangen:

1. Das Auftreten von Kontaktpotentialen.
2. Unvermeidliche Isolationsfehler.
3. Ungenügende Stromempfindlichkeit des Meßinstrumentes.
4. Schwierigkeiten bei der Anwendung auf Isolatoren.

---

1) Vgl. **Landolt-Börnstein**, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. 1923.

2) J. **Derieux**, Phys. Rev. **11**. S. 276. 1918; M. J. **Kelly**, Phys. Rev. **16**. S. 260. 1920.

ad 1. Bestimmt man die langwellige Grenze aus den maximalen Austrittsgeschwindigkeiten, so muß vor allem das verzögernde Feld zwischen den Elektroden genau bekannt sein. Zu der direkt gemessenen Spannung, die man anlegt, kommt in Wirklichkeit noch die Voltapotentialdifferenz hinzu, die sich zwischen den beiden Elektroden einstellt, und die von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle stark abhängig ist. Da sich aber die Oberfläche mit der Zeit verändert, ändert sich auch der Betrag der Kontaktpotentiale; dadurch wird der Wert der maximalen Austrittsgeschwindigkeit unsicher. Einige Autoren haben die auftretenden Kontaktpotentiale überhaupt nicht berücksichtigt (Hughes[1]), andere haben die Werte aus Tabellen entnommen und ihre Messungen damit korrigiert (Richardson und Compton[2]). Nur Millikan[3]) und Hennings[4]) haben die Kontaktpotentiale, was einzig einwandfrei ist, vor jeder Messung des Photostromes direkt im Vakuum bestimmt; hierdurch wird die Versuchsanordnung wesentlich kompliziert.

ad 2. Die unvermeidlichen Isolationsfehler, die bei der Methode der Photozelle die Empfindlichkeit stark herunterdrücken, kommen bei der Teilchenmethode überhaupt nicht in Betracht.

ad 3. Empfindlichkeit der Methode. Bei einem Teilchen, dessen Radius etwa 10^{-4} cm beträgt, kann die maximale Aufladung, welche bei der hier angewandten Methode (vgl. § 5) bestimmt werden muß, auf etwa 5 Elektronen genau gemessen werden (Endhaltepotential auf etwa $^4/_{10}$ Volt genau meßbar).

Nehmen wir nun, zwecks Messung der Aufladung der Elektrode einer Photozelle ein empfindliches Elektrometer, das im günstigsten Fall einen Strom von etwa 10^{-13}—10^{-14} Amp. zu messen gestattet. Ein pro Sekunde abgelöstes Elektron stellt einen Strom von $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Amp. dar, es müssen also in der Photozelle 10^6—10^5 Elektronen pro Sekunde ausgelöst werden, damit die Aufladung der Elektrode noch elektrometrisch nachgewiesen werden kann. Vergleichen wir noch die Lichtintensitäten, die in beiden Fällen zur Anwendung gelangen. Aus dem gleichen Lichtbündel von z. B. 7 qmm Querschnitt, das auf die Photozelle auffallen soll, fängt ein Teilchen vom Radius 10^{-3} mm nur etwa den 10^6. Teil auf; die Lichtmenge in der Photozelle ist also ungefähr 10^6 mal größer. Wir finden folglich: wenn bei der gleichen optischen Anordnung aus einem *Teilchen* 5 Elektronen pro Sekunde ausgelöst werden, dann werden in der *Photozelle*: $5 \cdot 10^5$—10^6 Elektronen pro Sekunde ausgelöst, die tatsächlich gerade noch gemessen werden können. Währenddem aber bei der Photozelle die 10^5 Elektronen *pro Sekunde* austreten müssen, können bei der Teilchenmethode die 5 Elektronen in *beliebig langer Zeit*, praktisch etwa in einigen Minuten, frei werden, um noch gut gemessen werden zu können.

---

[1]) A. L. **Hughes**, Phil. Trans. Royal Soc. **212.** S. 205. 1912.

[2]) O. W. **Richardson** u. K. T. **Compton**, a. a. O.

[3]) R. A. **Millikan**, Phys. Rev. **7.** S. 18. 1916.

[4]) A. **Hennings**, Phys. Rev. **4.** S. 228. 1914.

Benützt man zur Messung des Photostromes ein Galvanometer, dann werden die Verhältnisse natürlich noch ungünstiger.

ad 4. Mit Hilfe der Photozelle können Isolatoren kaum untersucht werden; in einem solchen Falle kommt also *nur* die Teilchenmethode in Betracht.

Die Schwierigkeiten und Fehlerquellen der letzteren werden im folgenden noch ausführlich besprochen werden.

§ 3. Über die langwellige Grenze von Quecksilber liegen Versuche vor von Pohl und Pringsheim[1]), Derieux[2]) und Kazda.[3])

Pohl und Pringsheim finden mit Hilfe der Photozelle, daß Quecksilber bei $\lambda = 2540$ Å.-E. gerade noch erregbar ist und geben den Wert $\lambda_0 = 2600$ Å.-E. als rote Grenze an.

Derieux beobachtet Quecksilbertröpfchen in einem Millikanschen Kondensator und gibt für λ_0 das Intervall 2535 bis 3126 Å.-E. an.

Kazda arbeitet mit der Photozelle, indem er besondere Sorgfalt auf Herstellung reiner Oberflächen verwendet, da bekanntlich die kleinsten Verunreinigungen die lichtelektrische Empfindlichkeit herabsetzen. Er findet, daß Hg mit der Wellenlänge $\lambda = 2804$ Å.-E. nicht mehr aufgeladen werden kann, die Grenze soll demzufolge bei $\lambda_0 = 2735$ Å.-E. liegen.

---

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, a. a. O.
2) J. Derieux, a. a. O.
3) C. Kazda, Phys. Rev. **22.** S. 523. 1923.

Derieux (und ebenso Kelly für Isolatoren) hat seine Versuche in *Luft* bei Atmosphärendruck ausgeführt. Meyer und Gerlach[1]) haben aber bereits die Beobachtung gemacht, und die vorliegenden Versuche bestätigen dies Ergebnis, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit in einem mehratomigen Gase scheinbar verkleinert wird, weil die austretenden Elektronen durch unelastische Zusammenstöße mit Gasmolekülen einen Teil ihrer, durch das Licht erworbenen kinetischen Energie verlieren. Dieser Energieverlust kommt noch zu der wirklichen Austrittsarbeit $h\nu_0$ hinzu und verursacht daher ein Verschieben der langwelligen Grenze nach kürzeren Wellenlängen hin.

Bei den Versuchen von Derieux und Kelly spielt außerdem noch die Intensitätsfrage eine wichtige Rolle. Es ist klar, daß man, um die langwellige Grenze durch Einengen finden zu können, vor allem in dem betreffenden Spektralgebiet *genügend viele* und *genügend intensive* Linien haben muß, was gewöhnlich nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet.

§ 4. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, an Stelle des Einengungsverfahrens eine Methode auszuarbeiten, die gestattet aus der *maximalen Endaufladung* der Teilchen für eine bestimmte, genügend intensive Spektrallinie die langwellige Grenze mit Hilfe der Einsteinschen Gleichung zu bestimmen. Dazu mußte vor allem der Einfluß des umgebenden Gases auf den lichtelektrischen Effekt an mikroskopischen Partikeln untersucht und, wenn möglich, eliminiert werden.

§ 5. Ein geladenes Quecksilberteilchen von der Größe 10^{-4}—10^{-5} cm Durchmesser wird in einem Millikanschen Kondensator aufgefangen und durch ein, dem Schwerefeld entgegenwirkendes, elektrisches Feld von passender Größe schwebend gehalten. Im folgenden werden nur positiv geladene Partikel betrachtet. Dabei lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$e f_0 = m g, \tag{1}$$

wo e die Ladung, m die Masse des Teilchens, f_0 die elektrische Feldstärke im Kondensator und g die Erdbeschleunigung bedeuten.

---

[1]) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**. S. 177. 1914.

Läßt man nun monochromatisches, ultraviolettes Licht auf das Teilchen auffallen, so werden aus demselben Elektronen ausgelöst; die positive Ladung e des Teilchens wird größer, dadurch wird das Gleichgewicht gestört ($e f_0 > m g$), das Teilchen bewegt sich zur oberen negativen Kondensatorplatte hin.

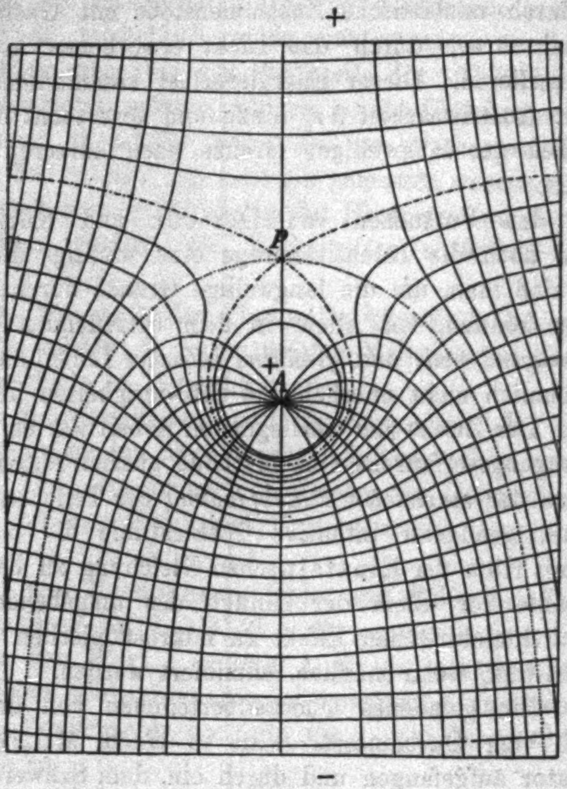


Fig. 1.

Es zeigt sich, daß eine bestimmte Lichtfrequenz nur eine ganz bestimmte Anzahl von Elektronen aus einem gegebenen Teilchen frei zu machen vermag, d. h. daß sich nach einer gewissen Zeit, der sog. Aufladezeit, für jede Frequenz eine ihr entsprechende maximale Aufladung, die *Endaufladung* e_m, einstellt.

Nach der Auffassung von **Meyer** und **Gerlach**[1]) läßt sich diese Erscheinung folgendermaßen deuten:

---

1) E. **Meyer** u. W. **Gerlach**, a. a. O.

Fig. 1, die aus Maxwells Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus (Bd. 1, Taf. IV) entnommen ist, zeigt die Störung, welche ein geladener Punkt A (das Teilchen) im Verlauf der Kraftlinien und Niveauflächen eines homogenen Kondensatorfeldes (f_0) hervorruft. Eine der Niveauflächen, in der Figur durch eine strichpunktierte Linie dargestellt, hat einen vielfachen Punkt P. Die durch P gehende, einfach punktierte Linie teilt das ganze Feld in zwei Teile. Die innerhalb dieser Trennungslinie verlaufenden Kraftlinien gehen alle von dem Teilchen A zur negativen Kondensatorplatte, die außerhalb verlaufenden aber von der positiven Kondensatorplatte zur negativen. Die punktierte Trennungslinie stellt die *sog. kritische Zone* dar; innerhalb derselben muß ein aus dem Teilchen ausgelöstes Elektron das verzögernde Teilchenfeld, das durch seine Eigenladung hervorgerufen wird, durchlaufen und gelangt erst außerhalb der Trennungslinie in das beschleunigende Feld des Kondensators. Die Strecke $AP = k$ stellt den kürzesten Abstand vom Teilchenmittelpunkt bis zur kritischen Zone dar. Ferner ist die Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche des Teilchens und irgendeinem Punkt der kritischen Zone für P ein Minimum, wie leicht aus der unten folgenden Gleichung (5) zu ersehen ist. Eine dauernde Änderung der Ladung des Teilchens erfolgt erst dann, wenn ein Elektron vermöge seiner, durch das Licht erworbenen, kinetischen Energie *mindestens* den Punkt P, wo die Feldstärke Null herrscht, überschritten hat.

Je mehr Elektronen aus dem Teilchen ausgelöst werden, um so größer wird seine Ladung, also auch das von ihm erzeugte verzögernde Feld. Es wird nun offenbar schließlich ein Zustand eintreten, bei welchem die kinetische Energie, die die Elektronen durch die auffallende Lichtenergie erhalten, gerade so groß ist wie die Energie, die sie beim Durchlaufen des Teilchenfeldes bis zum kritischen Punkt P verlieren.

Für das letzte Elektron, das noch die Strecke k zurücklegen kann, gilt die Einsteinsche Gleichung:

$$h(\nu - \nu_0) = {}^1/_2\, m v^2 = \varepsilon(V_0 - V_P) \text{ oder angenähert}$$

$$= \varepsilon\left(\frac{e_m}{a} - \frac{e_m}{k}\right)^{1)}, \tag{2}$$

---

1) Der exakte Ausdruck wird in § 6 abgeleitet.

wo ε das Elementarquantum, V_0 bzw. V_P das Potential an der Oberfläche des Teilchens, bzw. im kritischen Punkte P bei der maximalen Aufladung e_m, und a der Radius des Teilchens bedeuten.

Es entspricht somit für das gleiche Teilchen jeder Frequenz ν eine bestimmte Endaufladung e_m, die um so größer ist, je größer ν ist.

Aus der Gleichgewichtsbedingung (1)

$$m g = e_m f_0 = e_m \frac{P_m}{300\, d},$$

wo P_m die Spannung in Volt angibt, die an die Platten bei maximaler Endaufladung angelegt wird, und d den gegenseitigen Abstand der Kondensatorplatten bedeutet, berechnet sich e_m zu:

$$e_m = \frac{m \cdot g \cdot 300\, d}{P_m} = \frac{\frac{4}{3} \pi\, \sigma\, a^3 g \cdot 300\, d}{P_m}\,. \tag{3}$$

Hierbei sind die Voraussetzungen gemacht, daß die Quecksilbertröpfchen kugelförmig sind und die normale Dichte $\sigma = 13{,}55$ bei Zimmertemperatur besitzen (vgl. dazu weiter unten § 17).

Setzt man den Wert von e_m aus Gleichung (3) in Gleichung (2) ein, dann erhält man:

$$h(\nu - \nu_0) = \varepsilon \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi\, \sigma\, a^3 g \cdot 300\, d}{P_m} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{k}\right).$$

Der Wert für k ergibt sich aus der Bedingung, daß die Feldstärke f im Punkte P gleich Null sein muß. Also:

$$f = f_0 - f_T = 0,$$

wobei f_T das durch die Ladung des Teilchens erzeugte Feld bedeutet. Da $f_T = \frac{e_m}{k^2}$, so wird $f_0 - \frac{e_m}{k^2} = 0$, oder: $k = \sqrt{\frac{e_m}{f_0}} = \sqrt{\frac{e_m}{P_m} \cdot 300\, d}$. Dieses in die obere Gleichung eingesetzt, ergibt unter Berücksichtigung von Gleichung (3):

$$\frac{h(\nu - \nu_0)}{\varepsilon} = \frac{4}{3} \pi\, \sigma\, g\, 300\, d\, \frac{a^3}{P_m} - \sqrt{\frac{4}{3} \pi\, \sigma\, g} \cdot \sqrt{a^3}\,. \tag{4}$$

Wird das gleiche Teilchen mit zwei verschiedenen Frequenzen ν_1 und ν_2 aufgeladen, dann folgen die beiden Beziehungen:

$$(4a)\qquad \frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{\varepsilon} = \frac{4}{3}\pi\sigma g\,300\,d\,\frac{a^2}{P_{m_1}} - \sqrt{\frac{4}{3}\pi\sigma g\cdot\sqrt{a^3}}\,,$$

$$(4b)\qquad \frac{h(\nu_2 - \nu_0)}{\varepsilon} = \frac{4}{3}\pi\sigma g\,300\,d\,\frac{a^2}{P_{m_2}} - \sqrt{\frac{4}{3}\pi\sigma g\cdot\sqrt{a^3}}\,,$$

wo ν_1, ν_2, ε, σ, g und d bekannt sind und a aus der Fallgeschwindigkeit unter Zugrundelegen des Stokes-Cunninghamschen Fallgesetzes bestimmt wird. P_{m_1} und P_{m_2}, die minimalen Haltepotentiale, die der maximalen Endaufladung entsprechen, werden am Voltmeter abgelesen. Aus den Gleichungen (4a) und (4b) können somit zwei Unbekannte z. B. h *und* ν_0 berechnet werden.

Bestrahlt man das betreffende Teilchen noch mit einer dritten Frequenz ν_3, so ergibt sich eine ganz analoge dritte Bestimmungsgleichung, die durch das aus (4a) und (4b) berechnete Wertepaar (h, ν_0) befriedigt werden muß. Man hat so eine gute Kontrolle für die Genauigkeit der beschriebenen Methode.

Setzt man hingegen h als bekannt voraus, dann erhält man drei unabhängige Bestimmungsgleichungen, die alle, innerhalb der Fehlergrenzen, das gleiche ν_0 ergeben müssen.

§ 6. Die vorhin abgeleitete Gleichung (4) bedarf noch einer Korrektur. Es wird nämlich durch das Kondensatorfeld auf dem Teilchen noch eine Ladung *influenziert*, der folgendermaßen Rechnung getragen wird:

In Fig. 2 ist der Millikankondensator mit dem kugelförmigen, leitenden Teilchen vom Radius a im Schnitt dargestellt. Der Mittelpunkt des Teilchens werde als Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems gewählt. Die positive Richtung der x-Achse falle mit der positiven Richtung des ungestörten Kondensatorfeldes f_0 zusammen. Das Potential in einem beliebigen Punkte des Kondensators, außerhalb des Teilchens im Abstande r von seinem Mittelpunkte ist dann, falls das Teilchen mit der Elektrizitätsmenge Q geladen ist, gegeben durch die Gleichung[1]):

$$(5)\qquad V = -f_0\left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right)x + \frac{Q}{r} + A,$$

---

[1]) Vgl. z. B. Drude-König, Physik des Äthers, 2. Aufl. Stuttgart, bei F. Enke 1912. S. 58.

wobei $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ und A das Potential bedeutet, das im Koordinatenanfangspunkt *ohne* Teilchen vorhanden ist. Aus dieser Gleichung ergibt sich das konstante Potential V_0 an der Oberfläche des Teilchens ($x = a$, $y = z = 0$) zu:

$$V_0 = \frac{Q}{a} + A.$$

Ebenso findet man das Potential V_P des Punktes P ($x = -k$, $y = z = 0$):

$$V_P = f_0\left(1 - \frac{a^3}{k^3}\right) \cdot k + \frac{Q}{k} + A.$$

Subtrahiert man die beiden letzten Gleichungen voneinander

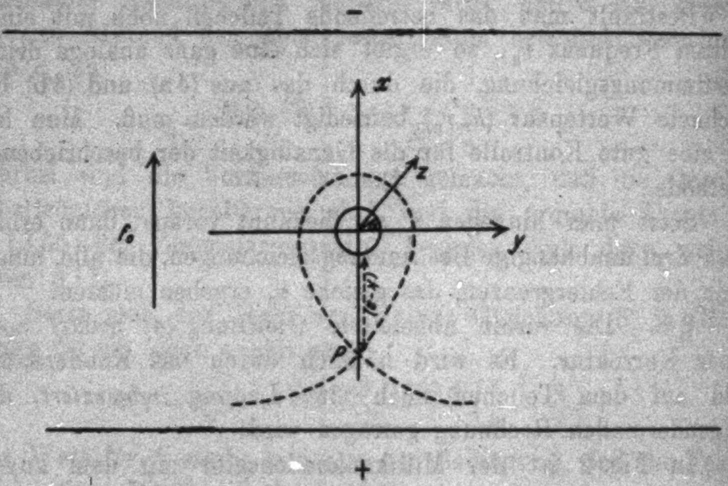


Fig. 2.

und multipliziert beiderseits mit ε, der Größe des elektrischen Elementarquantums, so erhält man die Arbeit $\varepsilon \cdot \Delta V$, die das Elektron leisten muß, um, von der Oberfläche des Teilchens an, die Strecke ($k - a$) bis zum kritischen Punkte zurückzulegen:

$$\varepsilon \Delta V = \varepsilon \left\{\frac{Q}{a} - \frac{Q}{k} - f_0\left(1 - \frac{a^3}{k^3}\right) \cdot k\right\}$$

oder für den Fall maximaler Aufladung ($Q = e_m$) hat man:

$$\varepsilon \Delta V = \varepsilon \left\{\frac{e_m}{a} - \frac{e_m}{k} - f_0\left(1 - \frac{a^3}{k^3}\right) k\right\}. \tag{6}$$

Bei der Bestimmung der Größe k, des Abstandes des kritischen Punktes vom Mittelpunkt des Teilchens, ist zu beachten, daß im Punkte P das elektrische Feld $f_{-k} = 0$ ist. Aus Gleichung (5) ergibt sich leicht:

$$f_{-k} = f_0 + 2 f_0 \frac{a^3}{k^3} - \frac{Q}{k^2}$$

oder dieses $= 0$ gesetzt:

$$0 = f_0 + 2 f_0 \frac{a^3}{k^3} - \frac{Q}{k^2},$$

eine kubische Gleichung zur Berechnung von k.

Die numerische Rechnung zeigt nun für den verwendeten Wertebereich von a und e_m, daß das Glied $\left(2 f_0 \frac{a^3}{k^3}\right)$, welches durch die auf dem Teilchen induzierte Ladung hervorgerufen ist, vernachlässigt werden kann. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit überschreitet in keinem Falle die sonstigen Beobachtungsfehler. Es kann deshalb genügend angenähert wie früher gesetzt werden:

$$k = \sqrt{\frac{Q}{f_0}} = \sqrt{\frac{e_m}{f_0}}\,.$$

Führt man diesen Wert in Gleichung (6) ein, und setzt man ferner nach Gleichung (3): $e_m = \frac{\frac{4}{3}\pi \sigma a^3 g\, 300\, d}{P_m}$, so erhält man:

$$\varepsilon \varDelta V = \varepsilon \left\{\frac{Q^2}{P_m} \cdot \frac{4}{3} \pi \sigma g\, 300 d - 2 \sqrt{\frac{4}{3} \pi \sigma g \sqrt{a^3}} + P_m{}^3 \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \sigma g (300 d)^3}\right\}.$$

Da ferner nach **Einstein** gelten muß: $h(\nu - \nu_0) = \varepsilon \varDelta V$, so wird schließlich:

$$(7)\quad \begin{cases} c = \dfrac{h(\nu - \nu_0)}{\varepsilon} = \dfrac{a^2}{P_m} \cdot \dfrac{4}{3} \pi \sigma g\, 300\, d - 2 \sqrt{\dfrac{4}{3} \pi \sigma g \cdot \sqrt{a^3}} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + P_m{}^3 \dfrac{1}{\frac{4}{3} \pi \sigma g (300\, d)^3}. \end{cases}$$

Das dritte und teilweise das zweite Glied in dieser Gleichung stellen Korrektionsglieder dar, die von der auf dem Teilchen influenzierten Ladung herrühren. Das dritte Glied ist meistens so klein, daß es vernachlässigt werden kann.

Gleichung (7) ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß das Gas, in dem sich das Teilchen befindet, keinen Einfluß auf die Endaufladung hat; sie gilt also streng nur im Vakuum. Die Verhältnisse werden anders, wenn die Teilchen von einem mehratomigen Gase umgeben sind. Die ausgelösten Elektronen verlieren dann, auf ihrem Wege von der Teilchenoberfläche bis zur kritischen Zone, bzw. bis zum Punkte *P*, einen Teil ihrer kinetischen Energie durch die unelastischen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen. Dieser Energieverlust wird offenbar für das gleiche Teilchen und ein bestimmtes ν um so größer sein, je größer die Anzahl Gasmoleküle ist, mit denen die Elektronen bis zur Erreichung der kritischen Zone zusammenstoßen, d. h. je höher *der Druck* ist. Die Endaufladung muß demnach für jedes Teilchen mit zunehmendem Druck abnehmen; die langwellige Grenze verschiebt sich dabei scheinbar nach kürzeren Wellenlängen, d. h. die photoelektrische Empfindlichkeit der Substanz wird scheinbar kleiner.[1]) — Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, diejenige rote Grenze zu bestimmen, die dem Vakuum entsprechen würde. Da es nicht möglich ist, die Teilchen im Vakuum zu halten, weil ihre Beweglichkeit zu groß würde, lag es nahe, zwecks Vermeidung unelastischer Stöße ein *Edelgas* zu verwenden, bei dem, wie die Versuche von Franck und Hertz[2]) gezeigt haben, die Stöße als elastisch angesehen werden müssen.

§ 7. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip ganz ähnlich wie diejenige, die von Millikan[3]) zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums verwendet und seither von vielen Autoren ausführlich beschrieben wurde. Fig. 3 gibt eine schematische Übersicht.

Wie aus derselben zu ersehen ist, bestand die Versuchsanordnung aus einer in sich geschlossenen Glasapparatur mit möglichst wenig Hähnen (zwecks Vermeidung von Fettdämpfen). Mit Hilfe der Geißlerpumpe *G* konnte das Gas, wenn es nicht schon vor dem Einlassen in die Apparatur von Feuchtigkeit befreit war (vgl. § 16), immer wieder durch das P_2O_5-Gefäß durchgespült werden. Durch Hereinpumpen des Gases in das Vorratsgefäß *V* wurde der Gesamtdruck in der Apparatur beliebig erniedrigt. Zur Druckmessung diente ein gewöhnliches abgekürztes Manometer *M*.

---

[1]) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. 47. S. 242. 1915.

[2]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. S. 378. 613. 929. 1913; 16. S. 12. 1914.

[3]) R. A. Millikan, Phil. Mag. 34. S. 1. 1917.

Der Kondensator *K* ist derselbe, der von R. Bär[1]) verwendet und a. a. O. beschrieben wurde. Der Abstand der Kondensatorplatten *d* betrug 1,00 cm.

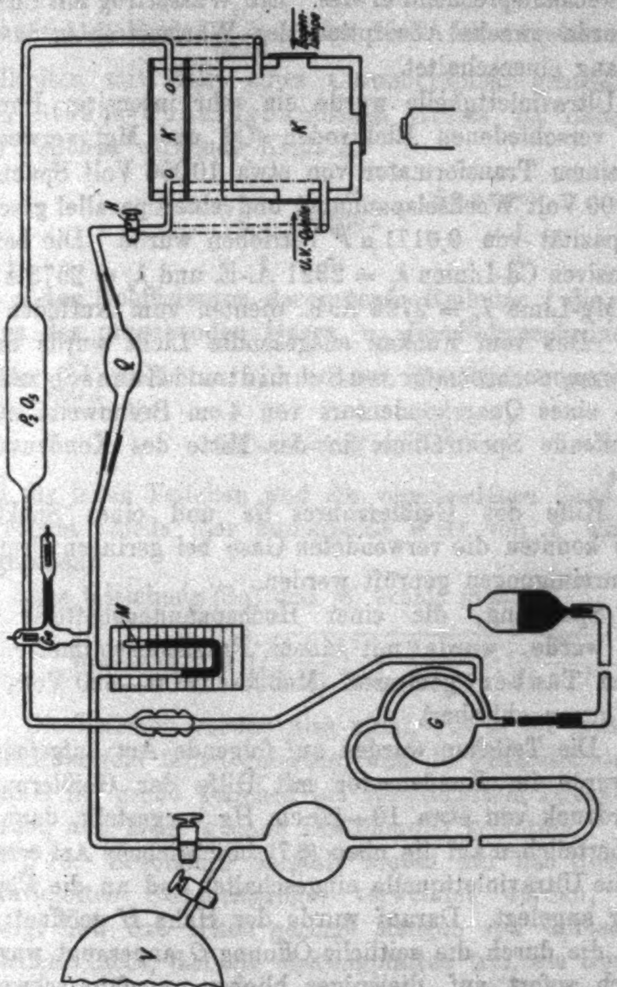


Fig. 8.

Das Quecksilber wurde in dem Gefäß *Q* aus Pyrexglas erhitzt, es verdampfte und kondensierte sich wieder in den kälteren Partien in Form von kleinen Tröpfchen.

---

1) R. Bär, Ann. d. Phys. 57. S. 161. 1918.

Als Beleuchtungsquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe, zeitweise auch eine Wolframbogenlampe von **Philips**, die sich wegen der gut punktförmigen Lichtquelle als sehr zweckentsprechend erwies. Ein Wassertrog mit $CuSO_4$-Zusatz wurde zwecks Absorption der Wärmestrahlen in den Strahlengang eingeschaltet.

Als Ultraviolettquelle wurde ein sehr intensiver Funken zwischen verschiedenen Elektroden (Cd und Mg) verwendet, der mit einem Transformator von etwa 10000 Volt Spannung (primär 100 Volt Wechselspannung) und einer parallel geschalteten Kapazität von 0,0171 μF betrieben wurde. Die beiden sehr intensiven Cd-Linien $\lambda_1 = 2321$ Å.-E. und $\lambda_2 = 2573$ Å.-E., und die Mg-Linie $\lambda_3 = 2796$ Å.-E. dienten zum Aufladen der Teilchen. Das vom Funken ausgesandte Licht wurde durch einen Quarzmonochromator von **Schmidt** und **Haensch** zerlegt; mit Hilfe eines Quarzkondensors von 4 cm Brennweite wurde die betreffende Spektrallinie in der Mitte des Kondensators abgebildet.

Mit Hilfe des Geißlerrohres *Ge* und eines Spektralapparates konnten die verwendeten Gase bei geringen Drucken auf Verunreinigungen geprüft werden.

Die Spannung, die einer Hochspannungsbatterie entnommen wurde, wurde mit einem Präzisionsvoltmeter von **Trüb** und **Täuber** gemessen (Meßbereich 0—600 Volt, auf $^4/_{10}$ Volt genau ablesbar).

§ 8. Die Teilchen wurden auf folgende Art aufgefangen: Zuerst wurde im Kondensator mit Hilfe der Geißlerpumpe ein Unterdruck von etwa 10—20 cm Hg hergestellt, dann die Quecksilberteilchen auf die oben (§ 7) beschriebene Art erzeugt, hierauf die Ultraviolettquelle eingeschaltet und an die Platten Spannung angelegt. Darauf wurde der Hahn *H* geöffnet; die Teilchen, die durch die seitliche Öffnung *O* angesaugt wurden, luden sich sofort auf, diejenigen blieben ungefähr schweben, deren Radius und Ladung eine passende Größe hatten.

§ 9. Der Teilchenradius wurde folgendermaßen bestimmt: 1. Das Teilchen wurde maximal aufgeladen und ausgeschwebt:

$$m g = \frac{4}{3} \pi \sigma a^3 g = e_m \cdot \frac{P_m}{300\, d}$$

und aus dem Haltepotential P_m nach Gleichung (3) die Ladung

$$e_m = \frac{\frac{4}{3}\pi\sigma a^3 g\, 300\, d}{P_m} \tag{3a}$$

berechnet.

2. Darauf wurde das Teilchen in einem verzögernden elektrischen Felde $\frac{P_f}{300\,d}$ einige Male fallen gelassen und die Fallzeiten mit Hilfe eines Chronographen gemessen. Nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz ist dabei die auf das Teilchen wirkende Kraft K:

$$K = mg - e_m \frac{P_f}{300\,d} = \frac{6\pi\mu v_f a}{1 + A'\frac{l}{a}}, \tag{8}$$

wo μ den Koeffizienten der inneren Reibung, l die freie Weglänge des umgebenden Gases, v_f die Fallgeschwindigkeit im Felde $\frac{P_f}{300\,d}$ bedeuten und A' nach Millikan[1]) gesetzt wurde:

$$A' = A + B \cdot e^{-1{,}25\frac{a}{l}}$$

und für jedes Teilchen und die verschiedenen Gase gesondert berechnet wurde (der numerische Wert von A' wird in § 16 angegeben).

Aus Gleichung (3a) und (8) erhält man:

$$a = -\frac{A'l}{2} + \sqrt{\left(\frac{A'l}{2}\right)^2 + \frac{9}{2}\frac{\mu v_f}{\sigma g} \cdot \frac{P_m}{P_m - P_f}}. \tag{9}$$

Die Teilchen wurden also nicht, wie es oft gemacht wird, im Schwerefeld fallen gelassen, weil die Fallgeschwindigkeiten, speziell für große Teilchen bei vermindertem Drucke, zu groß wurden und keine genaue Bestimmung gestatten.

§ 10. Besondere Sorgfalt mußte auf das Justieren des ultravioletten Strahlenganges verwendet werden, weil sich gezeigt hat, daß schon geringe Mengen von diffusem, ultraviolettem Licht, das die Messingplatten traf, ein Umladen der Teilchen zur Folge hatte; d. h. Elektronen, die durch derartig falsches Licht aus den Kondensatorplatten ausgelöst wurden, lagerten sich an das positiv geladene Teilchen an, so daß die Ladung desselben kleiner oder unter Umständen auch ganz neutralisiert wurde.

---

1) R. A. Millikan, Proc. of Nat. Akad. 9. S. 67. 1923.

Der Strahlengang wurde infolgedessen so justiert, daß: 1. das ultraviolette Strahlenbündel und das sichtbare Licht der Bogenlampe sich genau überdeckten, 2. daß die Bilder der Funkenstrecke und des Bogens in der Mitte des Kondensators zusammenfielen. Es wurde immer dasjenige Teilchen aus der in den Kondensator eingesaugten größeren Menge ausgesucht, das sich möglichst in der Mitte, also im Maximum der Strahlungsintensität befand. 3. Es war ferner wichtig, daß die Quarzplatte, durch welche das ultraviolette Licht in den Kondensator eintrat, genau planparallel war, so daß eine Verzerrung des Strahlenganges oder ein durch reflektiertes Licht verursachtes Streifen der Platten nicht eintreten konnte.

Es hatte sich nämlich bei den ersten Versuchen gezeigt, bei denen Bedingung 3 nicht streng erfüllt war, daß sich regelmäßig in der Nähe der Endaufladung der Teilchen ein Zustand einstellte, bei welchem die Ladung des Teilchens abwechselnd größer und kleiner wurde. Dieser Vorgang spielte sich folgendermaßen ab:

Das Teilchen lädt sich zuerst eine Zeitlang normal, d. h. positiv auf, es wandert also bei ultravioletter Bestrahlung und konstantem Kondensatorfeld ständig zur negativen Platte hin (nach oben), bis die Ladung des Teilchens so groß wird, daß es die Elektronen, die aus den Kondensatorplatten ausgelöst werden, einfängt. Es lagern sich dann an das Teilchen mehr Elektronen an als gleichzeitig aus demselben durch das Licht freigemacht werden; dadurch wird die Ladung verkleinert, das Teilchen bewegt sich nach unten. Durch dieses Kleinerwerden der Ladung rückt nun die kritische Zone näher an das Teilchen heran, was zur Folge hat, daß im nächsten Augenblick wieder mehr Elektronen ausgelöst als angelagert werden, das Teilchen bewegt sich nach oben usw.

Daß sich nicht etwa ein stationäres Gleichgewicht einstellt, dürfte seinen Grund darin haben, daß die Anzahl der pro Sekunde ausgelösten und eingefangenen Elektronen klein ist. Man hat es daher mit Schwankungserscheinungen zu tun, ähnlich denen bei paucimolekularen Prozessen.

Die folgenden zwei Beispiele in Tab. 1 mögen den Vorgang illustrieren:

Tabelle 1.

P = Haltepotential (Volt)

Nr. 1	Nr. 2
200,0	242,2
↓	↓
44,0	* 44,0
40,0	44,4
38,0	* 44,0
* 38,4	44,8
40,4	44,4
38,4	* 44,0
38,0	45,2
* 38,8	44,8
40,4	* 44,0
39,6	44,8
38,8	* 44,0
* 39,2	44,4
40,0	usw.
usw.	

Es werden in den folgenden Tabellen immer an Stelle der Endaufladung e_m die direkt abzulesenden Endhaltepotentiale P_m, die der Endaufladung umgekehrt proportional sind (Gl. 3) angegeben.

An den mit einem * bezeichneten Stellen in Tab. 1 fand jeweils das anormale Kleinerwerden der Ladung statt. Man sieht, daß von hier ab die Haltepotentiale, anstatt bis zum minimalen Endhaltepotential immer kleiner zu werden, plötzlich *größer* werden, d. h. die positive Ladung des Teilchens verkleinerte sich. —

Bei Substanzen, wie z. B. Selen, deren lichtelektrische Empfindlichkeit kleiner ist als die von Messing, aus welchem Material die Kondensatorplatten bestanden, zeigte sich, daß unter denselben äußeren Bedingungen wie bei Hg (Justierung, auffallende Wellenlänge usw.) die Anzahl der Elektronen, die sich an das Teilchen anlagerten, *immer viel größer* war, als diejenige, die gleichzeitig am Teilchen ausgelöst wurde, so daß das Partikel sich dauernd anormal, also negativ auflud.

Die beschriebene Erscheinung der Umladungen hörte vollständig auf, wenn die Messingelektroden des Millikan-Kondensators mit Paraffin überzogen wurden, welches photoelektrisch nur sehr wenig wirksam ist. Eine exakte Messung kann aber mit einer derartigen Anordnung nicht ausgeführt werden, da sich auf dem Paraffin durch die im Kondensator erzeugten Ionen eine Polarisationsschicht ausbildet, die das Kondensatorfeld in unkontrollierbarer Weise schwächt.

Der Effekt war ebenfalls verschwunden, wenn das nicht genau planparallele Quarz-Eintrittsfenster für das ultraviolette Licht, das wahrscheinlich durch mehrfache innere Reflexion falsches Licht an die Messingelektroden des Kondensators gelangen ließ, durch eine streng planparallele Platte ersetzt wurde.

In der Folge wurde vor jeder Meßreihe kontrolliert, ob auch ganz in der Nähe der Kondensatorplatten, wo der anormale Effekt besonders groß ist, kein solches anormales Umladen der Teilchen stattfand.[1])

§ 11. Eine der Hauptschwierigkeiten bei den exakten Messungen bestand darin, daß sich die Masse der Teilchen allmählich veränderte. Die meisten Autoren[2]), die mit Quecksilberteilchen gearbeitet haben, fanden, daß dieselben gewöhnlich mehr oder weniger schnell verdampften.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen zeigte sich bei den vorliegenden Versuchen, daß Hg-Tröpfchen in gewöhnlichem, also nicht besonders getrocknetem Gas (Luft oder Argon) bei einem Druck von etwa 70 cm Hg an Masse zunahmen. In gut getrocknetem Gas hingegen (das Gas befand sich einige Wochen lang in der geschlossenen Apparatur und wurde immer durch das P_2O_5-Gefäß rundgepumpt) erwiesen sich die Hg-Teilchen bei Atmosphärendruck als ziemlich konstant, bei kleineren Drucken jedoch verdampften sie und zwar um so schneller, je kleiner der Druck und je kleiner der Teilchenradius war. Auch bei vermindertem Druck trat eine Massen*zunahme* der Teilchen auf, wenn nicht getrocknetes Gas frisch in die Apparatur eingelassen wurde. Die Massenzunahme scheint also in unserem Falle durch die Feuchtigkeit[1]) bedingt zu sein.

---

[1]) Ob vielleicht der inverse photoelektrische Effekt (F. Luchsinger, Arch. de Genève 1. S. 544. 1919) mit der hier beobachteten anormalen Aufladung identisch ist, mag dahingestellt bleiben.

[2]) A. Schidlof u. A. Karpowicz, Arch. d. sc. phys. 41. 1916; A. Targonski, Arch. d. sc. phys. 41. S. 376. 1916; F. Ehrenhaft, Wien. Ber. II. a. 123. S. 55. 1914; Mc Keehan, Phys. Rev. 8. S. 142. 1916; J. Derieux, Phys. Rev. 11. S. 203. 1918; J. Parankiewicz, Phys. Ztschr. 18. S. 567. 1917.

Tabelle 2.

Gas	Nr. 3		Nr. 4		Nr. 5		Nr. 6		Nr. 7	
	P	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*
Nicht etrocknete Luft ~ 72 cm Hg	124,8	$2^{h}43$	204,8	$4^{h}44$	195,6	$8^{h}47$	180,0	$10^{h}37$	198,4	$9^{h}50$
	127,6	49	206,8	51	196,4	52	183,2	43	204,0	58
	128,0	58	207,6	54	199,2	$9^{h}01$	184,4	47	208,0	$10^{h}07$
	128,8	$3^{h}02$	210,0	$5^{h}06$	200,0	06	187,6	52	211,6	15
	130,0	11	211,6	11	201,6	14	190,8	58	212,0	22
	131,2	16	212,0	17	203,6	20	191,6	$11^{h}01$	214,0	35
	131,6	36	212,4	31	206,0	32	192,8	06	215,6	40
	132,0	54	214,0	36	208,0	$9^{h}47$	194,4	11	216,0	45
	131,6	$4^{h}03$	214,8	41			196,8	24	216,0	50
	131,6	05					200,0	37		
n in % +	5,4 %	$1^{h}22'$	4,9 %	$0^{h}57'$	6,3 %	$1^{h}00'$	11 %	$1^{h}00'$	8,9 %	$1^{h}00'$

Gas	Nr. 8		Nr. 9		Nr. 10		Nr. 11		Nr. 12	
	P	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*
Sehr etrocknete Luft ~ 72 cm Hg	105,2	$4^{h}15$	220,4	$5^{h}22$	206,4	$6^{h}25$	112,0	$10^{h}17$	226,8	$6^{h}06$
	105,2	17	220,8	25	206,8	28	112,0	20	226,8	09
	104,8	20	221,2	27	206,8	30	112,0	25	227,2	12
	104,8	22	220,4	30	206,8	35	112,0	28	226,8	15
	105,2	25	220,8	$6^{h}02$	206,8	40	112,0	32	227,2	19
	105,2	27			206,8	47	112,0	35	227,2	22
	104,8	30			206,8	51				
	105,2	45			206,8	55				
n in % 0	0 %	$0^{h}30'$	0 %	$0^{h}40'$	0 %	$0^{h}30'$	0 %	$0^{h}18'$	0 %	$0^{h}16'$

Gas	Nr. 186		Nr. 371		Nr. 391		Nr. 398		Nr. 433	
	P	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*
Trockenes Argon ~ 10 cm Hg	64,0	$2^{h}58$	56,8	$3^{h}30$	52,8	$11^{h}41$	96,0	$11^{h}27$	44,4	$11^{h}43$
	61,2	$3^{h}00$	56,0	30,5	51,6	43	94,8	28	43,2	45
	60,0	02	53,2	32	51,0	44	92,4	30	42,0	47
	58,0	04	51,6	33	48,8	45	91,2	31	40,8	49
	56,0	07	48,4	34,5	48,0	46	89,2	32	40,4	50
	54,4	11	47,6	35					40,0	51
									39,2	53
									38,0	55
									36,8	57
n in % −	15 %	$0^{h}13'$	16,2 %	5′	9,1 %	5′	7,1 %	5′	17 %	14′

---

1) Vgl. die ähnlichen Erfahrungen bei R. Bär u. F. Luchsinger, Phys. Ztsch. 22. S. 225. 1921.

In Tab. 2 sind Messungen aufgeführt, die zeigen, wie groß die Massenänderungen in Funktion der Zeit unter den verschiedenen, vorhin erwähnten Bedingungen waren. P bedeutet wieder das Haltepotential; die Masse der Teilchen ist bei konstanter Ladung proportional P.

In Fig. 4a und 4b sind einige Beispiele graphisch dargestellt. Fig. 4a zeigt die Massenzunahme der Hg-Teilchen Nr. 3 und 4 in nicht getrockneter Luft, während Fig. 4b die Darstellung der größten beobachteten Verdampfung in trockenem Argon enthält (Hg-Teilchen Nr. 186, 371, 391, 398 und 433).

Tabelle 2a.

Hg in gereinigtem Argon, $p \sim 10$ cm Hg.

Nr.	Massenabnahme (%) in 1,5 Minuten	
	$a \cdot 10^5$ cm	%
283	5,71	2,94
288	7,40	2,00
303	7,72	1,99
291	7,95	3,60
297	8,11	0,82
296	8,51	0,45
304	8,84	1,00
300	9,14	0,00
292	9,37	2,66
295	9,71	0,37
281	10,1	1,76
284	10,6	0,48
287	10,9	1,00
277	11,2	0,00
290	11,6	0,44
293	11,8	1,27
299	12,7	0,68
306	12,9	0,40
301	13,4	0,37
282	14,3	0,57
302	14,7	0,29
286	14,7	0,50
294	15,5	0,26
298	15,9	0,00
	Mittel:	0,95 %

In Tab. 2a ist die mittlere Massenabnahme während der Dauer von 1,5 Minuten von 24 Teilchen in reinem, trockenem Argon bei einem Druck von etwa 10 cm Hg angegeben.

Die Erklärungen, die von den verschiedenen Autoren für diese Erscheinung der Änderung der Masse vorgeschlagen

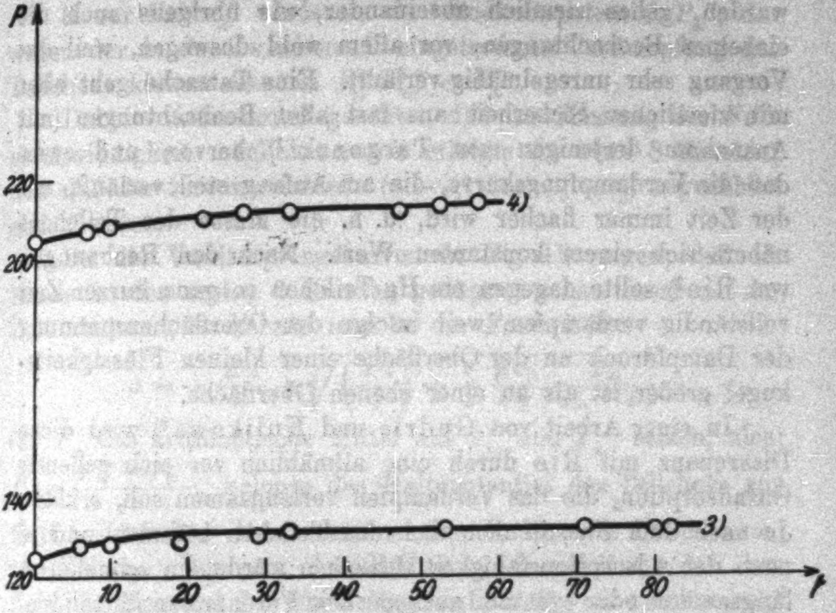

P
220
200
140
120
4)
3)
10
20
30
40
50
60
70
80
t

Fig. 4a.

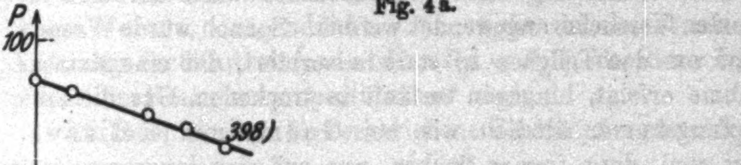

P
100
80
60
40
398)
186)
391)
371)
433)
0
2
4
6
8
10
12
14
t

Fig. 4b.

wurden, gehen ziemlich auseinander, wie übrigens auch die einzelnen Beobachtungen, vor allem wohl deswegen, weil der Vorgang sehr unregelmäßig verläuft. Eine Tatsache geht aber mit ziemlicher Sicherheit aus fast allen Beobachtungen (mit Ausnahme derjenigen von Targonski[1]) hervor, und zwar, daß die Verdampfungskurve, die am Anfang steil verläuft, mit der Zeit immer flacher wird, d. h. die Masse des Teilchens nähert sich einem konstanten Wert. Nach den Rechnungen von Rie[2]) sollte dagegen ein Hg-Teilchen in ganz kurzer Zeit vollständig verdampfen, weil infolge der Oberflächenspannung der Dampfdruck an der Oberfläche einer kleinen Flüssigkeitskugel größer ist als an einer ebenen Oberfläche.

In einer Arbeit von Gudris und Kulikowa[3]) wird diese Diskrepanz mit Rie durch eine allmählich vor sich gehende Gasadsorption, die das Verdampfen verlangsamen soll, erklärt. Je nach dem Gas, in dem sich das Teilchen befindet, und je nach der Adsorptionsfähigkeit desselben würde ein schnelleres, langsameres oder eventuell auch gar kein Verdampfen stattfinden.

Diese Erklärung kann wahrscheinlich auch auf die vorliegenden Versuche angewendet werden. Sonach würde Wasserdampf von den Teilchen so stark adsorbiert, daß eine Massenzunahme erfolgt, hingegen verläuft in trockenem Gas die Verdampfungskurve, ähnlich wie bei Gudris und Kulikowa, zuerst steil, dann immer flacher, was auf eine langsame Gasadsorption, die jedoch die Verdampfung nicht ganz aufzuheben vermag, hindeuten würde.

§ 12. Verdampfungskorrektion. Da die endgültigen Messungen in gut trockenem Argon bei einem Druck von etwa 10 cm Hg ausgeführt sind, mußte dem Verdampfen der Teilchen Rechnung getragen werden. Dies geschah auf folgende Weise. Es wurde gemessen:

1. zur Zeit t_1: das Endhaltepotential P_m' im Augenblick der maximalen Endaufladung.

2. zur Zeit t_2: die Fallgeschwindigkeit v_f im verzögernden Felde $\frac{P_f}{300\,d}$.

---

[1]) A. Targonski, Arch. de sc. phys. 41. S. 376. 1916.

[2]) E. Rie, Ann. d. Phys. 63. S. 759. 1920.

[3]) N. Gudris u. L. Kulikowa, Ztsch. f. Phys. 25. S. 121. 1924.

3. zur Zeit t_3: wiederum das Endhaltepotential P_m'', das wegen der in der Zwischenzeit eingetretenen Verdampfung des Teilchens kleiner war als P_m' $(P_m'' < P_m')$.

Dabei wurde darauf geachtet, daß die Messung der Fallgeschwindigkeit möglichst rasch erfolgte (in etwa 3 Minuten), und daß die Zeitunterschiede $(t_2 - t_1)$ und $(t_3 - t_2)$ angenähert gleich waren.

Da die Verdampfungskurven in Fig. 4b zeigen, daß die Masse in den ersten 5 Minuten genügend genau linear mit der Zeit abnimmt, so konnte man in der Formel (9):

$$a = -\frac{A' l}{2} + \sqrt{\left(\frac{A' l}{2}\right)^2 + \frac{9}{2}\,\frac{\mu v_f}{\sigma g}\,\frac{P_m}{P_m - P_f}}$$

für P_m das arithmetische Mittel aus P_m' und P_m'' setzen, also: $P_m = \frac{P_m' + P_m''}{2}$, welches das Haltepotential des Teilchens zur Zeit t_2 darstellt. Man erhält so den Radius des Teilchens a_{t_2} zur Zeit t_2. Um nun den Radius a_{t_1} zur Zeit t_1, d. h. zur Zeit der Messung des Endhaltepotentials P_m' zu erhalten, auf den allein es hier ankommt, wurde zu a_{t_2} die Hälfte der Abnahme $\varDelta a = a_{t_1} - a_{t_3}$ addiert. $\varDelta a$ ergibt sich leicht aus der Änderung der Endhaltepotentiale $(P_m' - P_m'')$, da diese selber proportional m oder proportional a^3 sind.

Ein Beispiel möge die beschriebene Verdampfungskorrektion erläutern:

Hg-Teilchen Nr. 288 von Tabelle 6.

Zeit	beobachtet
t_1	$P_m' = 20{,}4$ Volt
t_2	$v_f = 0{,}126$ cm/sec; $P_f = 2{,}4$ Volt
t_3	$P_m'' = 19{,}6$ Volt

Es wird daher $P_m = \frac{P_m' + P_m''}{2} = \frac{20{,}4 + 19{,}6}{2} = 20{,}0$ Volt. Hiermit ergibt sich aus Gleichung (9):

$$a_{t_2} = 7{,}35 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}.$$

Da im Zeitintervall $(t_3 - t_1) = 3$ Minuten die Änderung der Masse 4 % beträgt, so ist die Änderung des Radius mit genügender Annäherung $1/3$ hiervon, also 1,33 %. Es ist daher a_{t_2} um die Hälfte, d. h. um 0,66 % zu erhöhen, um a_{t_1} zu erhalten, oder:

$$a_{t_1} = 7{,}40\cdot 10^{-5}\,\text{cm}.$$

Vermittelst dieses Wertes a und des beobachteten P_m' kann dann nach Gleichung (7) der Wert von $\frac{h(\nu - \nu_0)}{e}$ berechnet werden.

§ 13. Die Messungen wurden ausgeführt bei verschiedenem Gasinhalte des Millikankondensators. Es kamen zur Anwendung: Luft, ein Gemisch von Roh-Argon und Luft, Roh-Argon sowie gutgereinigtes Argon.

Roh-Argon. Dieses Gas, das einer Bombe (geliefert von Linde, München) entnommen wurde, war durch längeres Rundpumpen durch die Apparatur gut getrocknet worden. Als Verunreinigungen enthielt es hauptsächlich Stickstoff.

Tabelle 3.

Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon; $T = 20°$ C.

$\lambda_2 = 2573$ Å.-E., $p \sim 10$ cm Hg					$\lambda_2 = 2573$ Å.-E., $p \sim 65$ cm Hg				
Nr.	$a\cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2\cdot 10^3$	p cm Hg	Nr.	$a\cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2\cdot 10^3$	p cm Hg
434	6,37	27,6	2,21	10,4	494	7,62	32,0	2,72	65,6
427	6,63	26,8	2,48	12,1	495	7,76	34,4	2,60	65,2
419	6,66	27,6	2,43	11,4	490	7,77	40,8	2,15	57,6
431	6,71	31,6	2,12	11,1	496	8,60	44,8	2,38	65,6
428	7,87	40,0	2,26	12,0	489	8,88	52,8	2,10	65,0
418	8,25	40,0	2,49	9,3	491	9,25	52,4	2,31	57,6
429	8,25	39,6	2,52	10,8	470	9,62	53,6	2,44	71,0
430	9,54	49,2	2,65	9,1	484	9,76	56,4	2,37	67,2
420	9,73	60,0	2,18	9,5	468	11,9	76,4	2,48	70,8
432	10,1	58,0	2,46	10,0	482	13,8	100,0	2,42	70,1
					499	14,5	117,2	2,17	57,4
					500	20,0	190,8	2,17	64,1
Mittel: $c_2 = 2{,}38$					Mittel: $c_2 = 2{,}36$				

In Tab. 3 sind die gemessenen Endhaltepotentiale P_{m_2} als Funktion des Teilchenradius a bei Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda_2 = 2573$ Å.-E. dargestellt[1]), und zwar für die beiden Drucke von etwa 10 und 65 cm Hg. Die Bedeutung der Größe c_2 in der Tab. 3 ergibt sich, wenn man für jedes

---

1) Die Endhaltepotentiale P_{m_1}, P_{m_2} und P_{m_3} entsprechen den Wellenlängen $\lambda_1 = 2321$, $\lambda_2 = 2573$ und $\lambda_3 = 2796$ Å.-E.

Teilchen, also für jedes Wertepaar (a, P_m) aus Gleichung (7) den Wert berechnet von:

$$\frac{h(\nu_2 - \nu_0)}{\varepsilon} = \frac{a^2}{P_{m_2}} \cdot \frac{4}{3} \pi \sigma g 300\, d - 2 \sqrt{\frac{4}{3} \pi \sigma g \cdot \sqrt{a^3}} + P_m{}^3 \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \sigma g (300\, d)^3} \quad \text{und}$$

$$\frac{h(\nu_2 - \nu_0)}{\varepsilon} = c_2 \tag{7a}$$

setzt. Mittelt man nun in Tab. 3 die c_2-Werte für die Druckgebiete $p = 10$ bzw. 65 cm Hg, so erhält man $\bar{c}_2 = 2{,}38 \cdot 10^{-3}$ $(p = 10\,\text{cm})$ und $\bar{c}_2 = 2{,}36 \cdot 10^{-3}$ $(p = 65\,\text{cm})$, d. h. innerhalb der Beobachtungsfehler denselben Wert. Hieraus geht hervor, daß c_2 bzw. die langwellige Grenze λ_0, wie sie aus Gleichung (7) und (7a) folgt, vom Druck *unabhängig* ist, d. h. unelastische Stöße der austretenden Elektronen mit umgebenden Gasmolekülen treten so selten auf, daß die Wahrscheinlichkeit recht beträchtlich ist, daß ein Elektron die Strecke $(k - a)$ bis zum Punkte P durchlaufen kann, ohne einen unelastischen Stoß erlitten zu haben.

Mit dem Mittelwerte $2{,}37 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich dann aus:

$$\frac{h(\nu_2 - \nu_0)}{\varepsilon} = \bar{c}_2 = 2{,}37 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Erg}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$$

für ν_0 bzw. für λ_0, die langwellige Grenze, $\lambda_0 = 3021$ Å.-E., falls für das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ und für das elektrische Elementarquantum $\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ gesetzt wird.

§ 14. *Roh-Argon-Luftgemisch.* Es sollte nun auf ganz dieselbe Art die Abhängigkeit der langwelligen Grenze, bzw. der Konstanten c vom Druck bei Teilchen, die sich in trockener Luft befanden, untersucht werden. Dabei bestand die Absicht, auch bis zu sehr kleinen Drucken der Luft im Kondensator herabzugehen, um die auf der Strecke $(k - a)$ stattfindende Anzahl unelastischer Zusammenstöße der aus dem Teilchen austretenden Elektronen mit den Luftmolekülen möglichst gering zu machen. Da es aber unmöglich ist, die Hg-Teilchen bei einem Druck von etwa 1 cm Hg, wegen der dann zu großen Beweglichkeit, auszuschweben, wurde folgendermaßen vorgegangen. Es wurde in den Kondensator Roh-Argon von $p_0 = 13{,}8$ cm Hg eingelassen, welches sich ja nach den Resultaten des letzten Abschnittes (§ 13) für unsere Zwecke schon ganz wie Vakuum verhält, und hierzu wurden wachsende Mengen gut getrockneter atmosphärischer Luft ($p = 0{,}8$ bis $p = 58{,}6$ cm Hg) zugemischt.

Tabelle 4.

$\lambda_2 = 2573$ Å.-E.

Hg-Teilchen in Luft ($p = 0{,}8$ bis 58,6 cm Hg) + nicht gereinigtes Argon ($p_0 = 13{,}8$ cm Hg); $T = 20°$ C.

Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	p cm Hg	$\bar{p}$ cm Hg	$c \cdot 10^3$	$\bar{c} \cdot 10^3$
277—416	Teilchen in reinem Argon:			0,0	—	2,48
439	8,64	48,2	0,8	0,9	2,51	2,38
436	11,3	75,2	0,9		2,27	
438	9,98	58,8	0,9		2,36	
445	6,43	25,6	1,2	1,4	2,45	2,28
447	6,83	27,6	1,4		2,56	
441	7,75	40,0	1,4		2,19	
443	10,7	71,2	1,5		2,14	
444	13,5	106,8	1,5		2,11	
442	12,0	83,6	1,7		2,26	
450	7,83	40,0	6,3	6,4	2,23	2,36
452	14,1	107,6	6,3		2,28	
449	11,8	76,8	6,4		2,41	
448	10,1	56,4	6,6		2,52	
454	9,65	60,0	7,8	8,6	2,14	1,96
451	8,21	49,2	8,0		1,93	
458	5,85	24,4	8,6		2,15	
457	15,9	153,6	8,7		1,80	
456	11,5	92,8	9,7		1,81	
459	9,15	77,2	24,0	25,7	1,40	1,21
462	8,06	82,8	25,7		0,97	
463	12,4	146,8	25,8		1,11	
461	5,51	45,2	26,2		0,98	
460	8,30	57,2	27,0		1,65	
466	8,64	104,0	58,6	58,6	0,82	0,80
467	11,8	168,0	58,6		0,78	

Tab. 4 zeigt das Resultat dieser Meßreihe. p bedeutet den Partialdruck der zugesetzten atmosphärischen Luft, $\bar{p}$ ist der Mittelwert für die einzelnen Druckgebiete. Fig. 5 enthält die graphische Darstellung. In dieser ist jedoch nicht das Endhaltepotential in Funktion des Druckes ($P_m = f(p)$) aufgetragen, weil zu diesem Zwecke das *gleiche* Teilchen bei verschiedenen Drucken hätte beobachtet werden müssen.[1]) Dieses konnte nicht ausgeführt werden, weil sich während der langen Beobachtungszeit, die für solche Versuche erforderlich ist, die Masse der Teilchen zu stark verändert hätte, und weil die Teilchen, wie später noch ausgeführt wird, mit der Zeit photoelektrisch unempfindlicher werden. Aus diesen Gründen erschien es zweckmäßiger, anstatt *ein* Teilchen bei verschiedenen Drucken, *mehrere* Teilchen bei einem bestimmten Druck zu beobachten.[2])

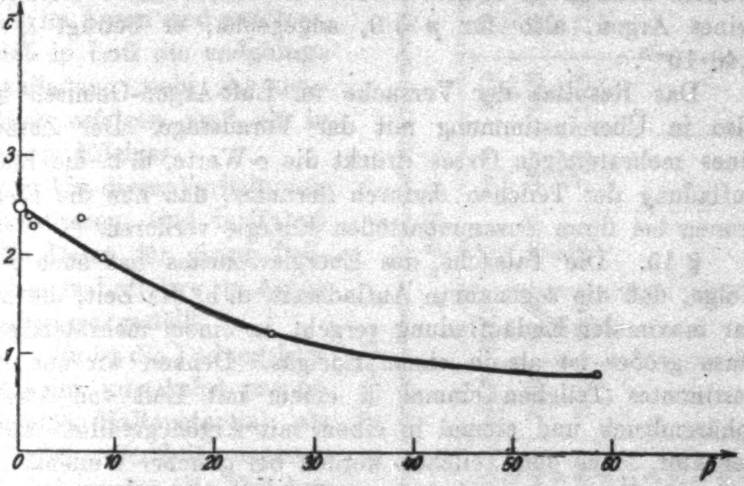


Fig. 5.

Aus den Messungen an jedem Quecksilberteilchen wurde die Größe c berechnet und für die einzelnen Druckgebiete gemittelt ($\bar{c}$). Fig. 5 stellt die Abhängigkeit dieser Mittelwerte $\bar{c}$ von dem Partialdruck $\bar{p}$ der beigemischten Luft dar.

---

[1]) Bei einem mehratomigen Gase ist P_m sowohl Funktion von p als auch von a.

[2]) Die zur Bestimmung der Radien notwendige innere Reibung des Gasgemisches wurde nach der Formel von O. E. **Meyer** berechnet (O. E. **Meyer**, Kinetische Theorie der Gase, II. Auflage, Breslau bei Maruschke & Berendt 1899). Die Größe A' in dem Fallgesetz [Gleichung (9)] hat für Luft und Argon fast denselben Wert.

In Tab. 4 ist die Streuung der Werte von *c*, bei ungefähr gleichem Druck *p*, größer als in reinem Argon (vgl. § 16). Dieses mag zum Teil daher kommen, daß in dem Luft-Argongemisch *c* noch eine Funktion des Radius *a*, bzw. der auf der Strecke $(k - a)$ stattfindenden Anzahl unelastischer Zusammenstöße ist. Diese Abhängigkeit wurde bei der Mittelung vernachlässigt. Trotzdem tritt aber doch die starke Abnahme von *c* mit dem Drucke hervor. Um dieses noch besonders deutlich zu zeigen, ist in Tab. 4 auch der $\bar{c}$-Wert für reines Argon, also für $p = 0$, angegeben; er beträgt $\bar{c}_1 = 2{,}48 \cdot 10^{-3}$.

Das Resultat der Versuche im Luft-Argon-Gemisch ist also in Übereinstimmung mit der Voraussage. Der Zusatz eines mehratomigen Gases drückt die *c*-Werte, d. h. die Endaufladung der Teilchen dadurch herunter, daß nun die Elektronen bei ihren Zusammenstößen Energie verlieren.

§ 15. Die Tatsache des Energieverlustes hat auch zur Folge, daß die sogenannte Aufladezeit, d. h. die Zeit, die bis zur maximalen Endaufladung vergeht, in einem mehratomigen Gase größer ist als in einem Edelgas. Denken wir uns ein bestimmtes Teilchen einmal in einem mit Luft von Atmosphärendruck und einmal in einem mit Argon gefüllten Kondensator. Aus dem Teilchen werden bei gleicher Wellenlänge und bei gleicher Intensität des auffallenden Lichtes in beiden Fällen gleich viel Elektronen pro Sekunde ausgelöst. Im Argon ist das Entweichen der Elektronen nach dem Punkte *P* hin durch die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen nicht wesentlich beeinflußt. In Luft dagegen ist es anders. Hat nämlich das Teilchen die hier kleinere Aufladung erreicht, die der mittleren Anzahl Zusammenstöße der Elektronen mit Luftmolekülen auf der Strecke $(k - a)$ entspricht, so besteht immer noch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein folgendes losgelöstes Elektron auf der Strecke $(k - a)$ eine unternormale Anzahl Zusammenstöße erleidet, und damit das Teilchen endgültig verläßt. Hierdurch wird die Aufladung des Teilchens größer und damit auch $(k - a)$ größer. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein weiteres Elektron auf der jetzt größeren Strecke $(k - a)$ wieder eine solche unternormale Anzahl Zusammenstöße erleidet, daß es die kritische Zone erreicht, ist natürlich kleiner geworden, und es muß eine genügend lange Zeit gewartet werden, bis dieser günstige Fall wirklich eintritt. Man sieht aus dieser Überlegung erstens, daß im Falle der Luftfüllung die Aufladezeit größer sein muß als im Argon und zweitens, daß in Luft die endgültige Aufladung mehr asymptotisch erfolgen muß als in einem Edelgas.

Um dieses Verhalten zu illustrieren, sind in Tab. 5 die Daten für einige Teilchen in Luft bzw. in Argon zusammengestellt.

Es ist die Ladung bzw. das ihr umgekehrt proportionale Haltepotential als Funktion der Zeit gemessen. Dabei wurden alle Teilchen mit Licht derselben Wellenlänge und angenähert gleicher Intensität bestrahlt. Der Druck in Luft war eine Atmosphäre, der des Argons unwesentlich kleiner. Die graphische Darstellung hiervon findet sich in Fig. 6a und 6b. Man sieht daraus, daß die Aufladezeit, die in Argon etwa 3—4 Minuten beträgt, in Luft Werte von 10—15 Minuten erreicht. Ferner ist sehr deutlich, daß zuerst sowohl in Luft als

Tabelle 5.

Gas	Nr.		λ_1 = 2321 Å.-E.													
Trockene Luft	34	*P*	267,6	162,8	127,6	112,0	106,0	102,8	100,8	100,0	99,6	97,2	96,8	96,0	96,0	96,0
		t	0	1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	13	15	16
„	45	*P*	160,0	80,0	67,2	64,0	62,0	61,2	60,0	59,2	58,0	57,2	56,8	56,4	56,0	56,0
		t	0	0,5	1	2	3	4	5	6,5	8	9	10	11	12	13
„	46	*P*	200,0	112,0	96,0	88,0	84,8	82,0	78,8	77,2	76,8	75,2	75,2			
		t	0	1	2	3	4	5	7	8	9	11	13			
Gereinigtes Argon	281	*P*	52,0	32,4	32,0	31,6										
		t	0	2	3	5										
„	288	*P*	28,0	19,2	18,0	17,2										
		t	0	1	2	4										
„	290	*P*	58,8	44,4	44,0	44,0										
		t	0	2	3	4										

auch in Argon die Ladung sehr rasch zunimmt (das Haltepotential nimmt rasch ab). Im weiteren Verlaufe nähert sich aber in Luft die Aufladung des Teilchens ihrem maximalen Endwerte viel langsamer als in Argon.

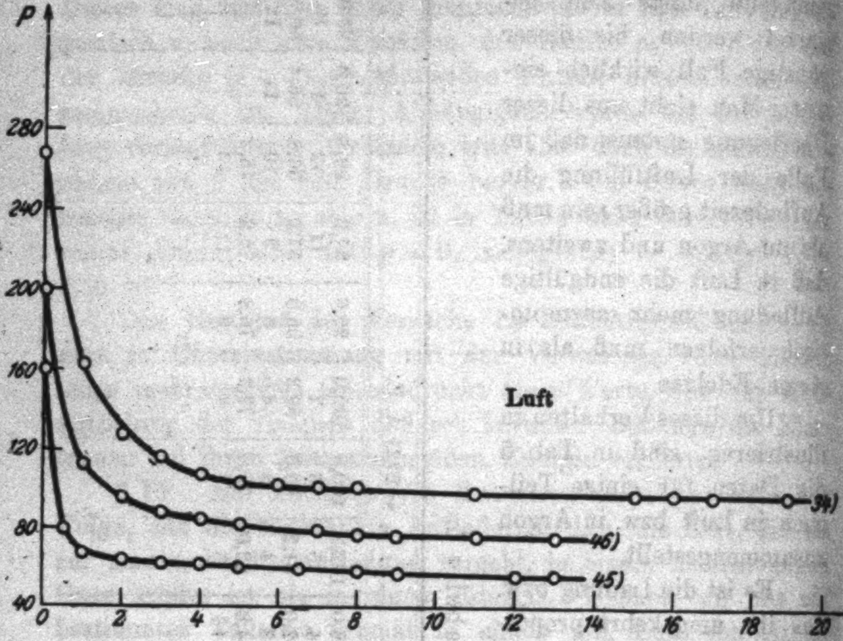


Fig. 6a.

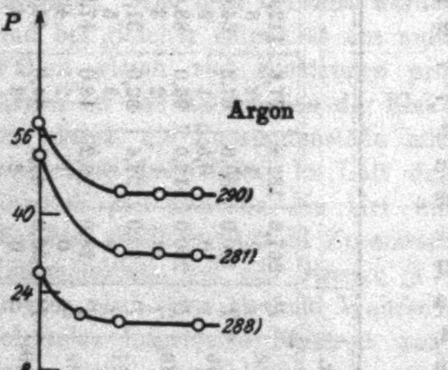


Fig. 6b.

§ 16. *Reines Argon.* Trotzdem es sich gezeigt hat, daß die Konstante *c* bzw. die langwellige Grenze λ_0 in Roh-Argon unabhängig vom Druck ist, wurden doch die endgültigen Messungen zur Bestimmung von λ_0 zur Sicherheit in gut gereinigtem Argon ausgeführt.

Tabelle 6.

Hg-Teilchen in gereinigtem Argon; $p \sim 10$ cm Hg; $T = 20°$ C.

$\lambda_1 = 2321$ Å.-E.					$\lambda_2 = 2578$ Å.-E.					$\lambda_3 = 2796$ Å.-E.				
Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1 \cdot 10^8$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2 \cdot 10^8$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_3} Volt	$c_3 \cdot 10^8$	p cm Hg
283	5,71	13,6	3,79	10,4	385	4,71	14,0	2,49	9,5	382	4,93	33,2	1,06	10,5
288	7,40	20,4	4,19	9,7	315	6,30	24,4	2,48	10,4	383	5,14	31,2	1,24	9,9
285	7,59	24,8	3,57	10,5	319	6,35	24,4	2,52	10,5	384	6,17	44,8	1,19	10,3
291	7,95	22,8	4,29	9,6	364	6,71	28,0	2,42	10,0	305	6,50	55,2	1,08	10,1
297	8,11	24,4	4,16	9,9	314	6,76	28,8	2,38	10,5	415	6,64	46,4	1,33	10,4
292	9,37	30,0	4,46	9,9	361	6,92	28,8	2,51	9,9	414	7,19	54,8	1,29	10,4
281	10,1	34,0	4,58	10,4	316	7,40	33,2	2,45	10,4	336	7,22	55,6	1,28	10,3
284	10,6	41,2	4,08	10,4	390	7,67	33,2	2,64	10,5	407	7,52	67,2	1,10	8,7
287	10,9	40,0	4,41	9,6	313	8,16	42,0	2,30	10,2	324	7,65	54,8	1,47	10,4
277	11,2	44,4	4,15	10,4	296	8,51	43,6	2,40	9,9	371	7,66	64,0	1,21	9,5
290	11,7	45,2	4,42	9,9	402	8,85	48,2	2,64	9,7	303	7,72	60,4	1,33	10,0
293	11,8	47,2	4,35	10,2	317	8,89	43,6	2,63	10,4	381	7,92	60,0	1,41	10,0
306	12,9	60,0	3,93	10,3	399	8,76	50,4	2,16	9,7	325	7,97	68,0	1,23	10,3
301	13,4	58,4	4,39	10,1	386	8,98	44,0	2,66	9,8	416	8,04	70,8	1,18	9,9
307	13,5	65,2	3,94	10,1	300	9,14	46,8	2,57	9,9	326	8,04	73,6	1,13	10,5
312	14,0	64,8	4,24	10,2	405	9,23	51,2	2,36	9,6	329	8,42	72,8	1,26	9,9
308	14,0	65,2	4,23	10,1	311	9,65	56,8	2,29	9,9	328	8,52	68,8	1,39	9,9
282	14,3	70,0	4,08	10,4	295	9,71	58,6	2,48	10,0	376	8,59	84,8	1,08	10,0
302	14,7	70,0	4,30	9,9	396	9,80	59,6	2,23	9,2	377	8,76	79,6	1,22	10,3
286	14,7	76,8	3,86	9,6	363	9,90	51,2	2,73	10,2	380	8,80	71,2	1,45	8,8
294	15,5	77,2	4,30	9,7	388	10,2	60,8	2,49	9,8	304	8,84	79,6	1,25	9,9
298	15,9	86,8	3,98	10,1	391	10,2	52,8	2,79	10,0	418	9,20	80,0	1,35	10,5
278	16,3	92,0	3,85	10,4	309	10,6	62,0	2,51	10.0	370	9,36	92,0	1,16	10,0

(Tabelle 6. Fortsetzung.)

$\lambda_1 = 2321$ Å.-E.					$\lambda_2 = 2573$ Å.-E.					$\lambda_3 = 2796$ Å.-E.				
Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1 \cdot 10^3$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2 \cdot 10^3$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_3} Volt	$c_3 \cdot 10^3$	p cm Hg
					369	10,7	68,4	2,29	9,9	379	9,66	90,8	1,27	9,1
					387	10,8	60,8	2,68	9,5	411	9,76	100,0	1,13	8,9
					365	11,0	64,0	2,63	10,0	323	10,3	96,8	1,35	10,3
					397	11,1	72,0	2,31	9,8	372	10,4	102,8	1,26	10,6
					401	11,2	65,2	2,63	9,8	373	10,9	111,2	1,24	10,0
					393	11,2	67,6	2,56	9,3	385	11,6	126,8	1,18	9,9
					392	11,3	74,8	2,27	9,8	376	12,7	138,8	1,27	10,2
					367	11,3	76,0	2,23	10,3	375	12,9	152,0	1,13	10,4
										330	12,9	156,0	1,09	10,3
										381	13,7	159,2	1,22	10,3
Mittel: $\bar{c}_1 = 4,15 \pm 0,05$					Mittel: $\bar{c}_2 = 2,48 \pm 0,03$					Mittel: $\bar{c}_3 = 1,23 \pm 0,02$				

Zu diesem Zwecke wurde das in den Versuchen des § 13 verwendete Roh-Argon nach der Methode von Gehlhoff[1]) mit Hilfe elektrischer Entladungen in *K*-Dampf gereinigt. Spektroskopisch geprüft, zeigte das so behandelte Argon nur noch Spuren von Stickstoff.

Das Quecksilber, das zum Erzeugen der Teilchen verwendet wurde, war nach den Angaben von Gaede[2]) bei 40° C in bestem Vakuum destilliert worden, so daß es auch von eventuell vorhandenen Leichtmetallen befreit war.

Vor Einlassen des gereinigten Argons wurde die Apparatur (Fig. 3) einige Tage lang mit Hilfe von Diffusionspumpen ausgepumpt, bis die Glaswände keine nennenswerte Feuchtigkeit mehr abgaben.

---

1) G. Gehlhoff, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 13. S. 271. 1911.

2) A. Goetz, Physik u. Technik des Hochvakuums. Sammlung Vieweg, Braunschweig 1922. S. 98.

Die Messungen sind, wie früher beschrieben, ausgeführt und zwar bei einem Druck von etwa 10 cm Hg.

In Tab. 6 sind die Ergebnisse dieser Meßreihe zusammengestellt. Beobachtet wurden die maximalen Endhaltepotentiale P_{m_1}, P_{m_2}, P_{m_3}, bei auffallendem Licht von der Wellenlänge $\lambda_1 = 2321$, $\lambda_2 = 2573$, $\lambda_3 = 2796$ Å.-E. Unter p ist der Druck des reinen Argons in cm Hg angegeben. a ist der wegen der Verdampfung nach § 12 korrigierte Radius. Für jedes Hg-Teilchen sind die Konstanten c_1, c_2 bzw. c_3 nach Gleichung (7a) berechnet und in der Tabelle aufgeführt; sie zeigen keinen systematischen Gang. $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$ und $\bar{c}_3$ bedeuten wie früher die Mittelwerte.

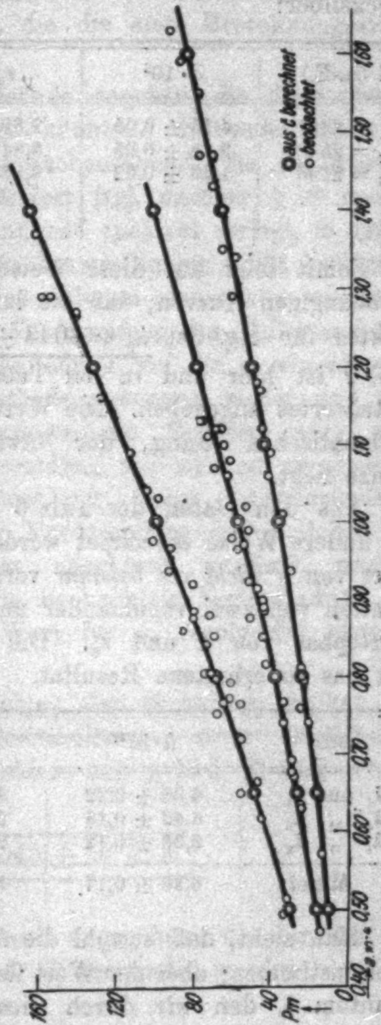


Fig. 7.

Fig. 7 enthält die graphische Darstellung von Tab. 6, d. h. für die drei verschiedenen Wellenlängen P_m als Funktion des Radius. Die ausgezogenen Kurven werden durch die Theorie gegeben, falls man für die linke Seite von Gleichung (7) die Mittelwerte $\bar{c}_1 = 4{,}15 \cdot 10^{-3}$; $\bar{c}_2 = 2{,}48 \cdot 10^{-3}$ und $\bar{c}_3 = 1{,}23 \cdot 10^{-3}$ setzt.

Fig. 7 zeigt, daß sich P_m mit a wirklich so ändert, wie es die theoretische Überlegung verlangt, denn die beobachteten Werte von P_m sind ohne systematische Abweichungen um die ausgezogenen Kurven gestreut.

Nimmt man nun für h den Wert an $h = 6{,}54\cdot 10^{-27}$, so ergeben sich nach Gleichung (7a) folgende Werte für die langwellige Grenze ν_0 bzw. λ_0 des photoelektrischen Effektes an Quecksilber:

λ (Å.-E.)	$\bar{\sigma}\cdot 10^3$	$\nu_0\cdot 10^{-14}$	λ_0 (Å.-E.)
$\lambda_1 = 2321$	4,15 ± 0,05	9,896 ± 0,037	3032 ± 11
$\lambda_2 = 2573$	2,48 ± 0,03	9,849 ± 0,022	3046 ± 7
$\lambda_3 = 2796$	1,23 ± 0,02	9,831 ± 0,014	3052 ± 4
		Mittel:	3043 ± 7

Somit folgt auf diese Weise aus den drei, voneinander unabhängigen Kurven, daß die langwellige Grenze des Photoeffektes für Hg bei $\underline{\lambda_0 = 3043 \pm 7}$ Å.-E. liegen muß. Als Fehler ist hier und in der Tabelle der mittlere Fehler des Mittelwertes angegeben. Die Werte von λ_0 zeigen einen kleinen systematischen Gang, der etwas außerhalb der Fehlergrenze liegt.

Aus den Daten der Tab. 6 kann aber ν_0 bzw. λ_0 noch auf andere Weise berechnet werden. Wenn man nämlich den Wert von h *nicht als bekannt* voraussetzt, so liefert die Kombination von zwei voneinander unabhängigen Meßreihen je ein Wertepaar von h und λ_0. Die folgende Zusammenstellung gibt das so erhaltene Resultat.

aus	$h\cdot 10^{27}$	$\nu_0\cdot 10^{-14}$	$\lambda_0\cdot 10^8$ cm
λ_1 und λ_2	6,30 ± 0,22	9,779 ± 0,080	3068 ± 25
λ_2 „ λ_3	6,42 ± 0,18	9,814 ± 0,037	3057 ± 12
λ_1 „ λ_3	6,35 ± 0,12	9,804 ± 0,027	3060 ± 8
Mittel:	6,36 ± 0,17	9,799 ± 0,048	3062 ± 15

Man sieht, daß sowohl die h- als auch die λ_0-Werte gut übereinstimmen; aber der Wert für das Plancksche Wirkungsquantum h, den wir durch diese zweite Rechnungsmethode erhalten, ist um etwa 2,8 % kleiner, als der von Millikan angegebene. Die hieraus folgende langwellige Grenze $\lambda_0 =$ 3062 Å.-E. hat eine Abweichung von 19 Å.-E. gegenüber dem vorher berechneten Wert $\lambda_0 = 3043 \pm 7$ Å.-E., fällt also sicher außerhalb der Fehlergrenzen von ± 7 Å.-E., die durch die *zufälligen* Beobachtungsfehler bedingt ist.[1]) Es ist deswegen wahrscheinlich, daß noch ein systematischer Fehler eingeht, der den Wert für h verkleinert. Gestützt wird diese Vermutung noch durch das Auftreten des kleinen systematischen Ganges in den λ_0-Werten, die die erste Berechnungsart ergeben hatte.

Es lassen sich drei Gründe angeben, die diese systematische Abweichung bewirken könnten. Entweder bildet sich auf dem Teilchen eine Oberflächenschicht, die die Austrittsarbeit der Elektronen verändert (vgl. darüber § 18 und 19), oder das Licht ist nicht genügend spektral zerlegt, so daß den längeren Wellen noch etwas kurzwelligeres Licht beigemischt ist, oder drittens handelt es sich um eine systematische Ungenauigkeit, die durch die Verdampfung der Teilchen bedingt wird: Um nämlich die Endaufladung, auf die es vor allem bei der hier beschriebenen Methode ankommt, sicher und exakt bestimmen zu können, müssen die Teilchen noch einige Minuten lang beobachtet werden, um sich zu vergewissern, daß bei dauernder Bestrahlung keine Ladungsänderung mehr auftritt. Wegen der Verdampfung der Teilchen muß aber diese Zeit möglichst abgekürzt werden[2]), was zur Folge haben kann, daß die beobachtete Endaufladung, bzw. der daraus resultierende Wert für h, regelmäßig etwas zu klein wird.

Wir schätzen demzufolge, der Sicherheit halber, den mittleren Fehler des Endresultates, unter Berücksichtigung des systematischen Fehlers auf ± 20 Å.-E. und erhalten somit:

$$\boxed{\lambda_0 = 3043 \pm 20 \text{ Å.-E.}}$$

Es seien noch die Werte angegeben, die für die Konstanten in Gleichung (7) und (9) verwendet wurden:

---

[1]) Der größere Fehler ± 15 Å.-E. in dem Mittelwert $\lambda_0 = 3062$ beseitigt diese Diskrepanz nur in dem günstigsten, also unwahrscheinlichsten, Fall.

[2]) Bei großen, wenig verdampfenden Teilchen auf 2 Minuten, bei kleinen auf eine Minute.

Für Argon:

$T = 20^\circ$ C. $\left\{\begin{array}{l} A' = 0{,}868 + 0{,}290 \cdot e^{-1{,}25\,a/l} \\ l = 7{,}29 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm} \\ \mu = 2{,}190 \cdot 10^{-4} \end{array}\right.$

$A' = 0{,}868 + 0{,}290 \cdot e^{-1{,}25\,a/l}$ } nach R. Millikan, Proc. of Nat. Akad. 9. S. 67. 1923.

$l = 7{,}29 \cdot 10^{-5}$ cm, $\mu = 2{,}190 \cdot 10^{-4}$ } nach Y. Ishida, Phys. Rev. 21. S. 550. 1923.

$g = 980{,}6$

$\sigma = 13{,}55$

$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ } nach R. Millikan, Phil. Mag. 34. S. 1. 1917.

$h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ } nach Landolt-Börnstein, Aufl. 5. 1923. Phys.-Chem. Tabellen.

§ 17. In der folgenden Zusammenstellung ist zur Übersicht unser Wert für die langwellige Grenze des photoelektrischen Effektes mit dem anderer Autoren verglichen.

Autor	λ_0 (Å.-E.)
R. Pohl und P. Pringsheim[1]) . .	2600
J. Derieux[2])	2535—3126
C. B. Kazda[3])	2735
S. Taubes	3043 ± 20

Hierzu ist zu bemerken, daß die Werte, die Pohl und Pringsheim, sowie Kazda angeben, offenbar zu kurzwellig sind. Kazda bemerkt, daß mit der Wellenlänge $\lambda = 2804$ Å.-E. bei seiner Anordnung keine Photoströme nachgewiesen werden konnten, während in den vorliegenden Messungen die Hg-Teilchen mit der Wellenlänge $\lambda = 2796$ noch sehr gut aufgeladen wurden.

Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß unsere Methode nur dann anwendbar ist, wenn die Kugelgestalt und die bekannte normale Dichte der Teilchen garantiert ist. Daß diese beiden Grundvoraussetzungen bei den vorliegenden Versuchen mit der größten Wahrscheinlichkeit zutreffen, folgt aus den Versuchen von Radel[4]) und von König.[5]) Denn diese beiden Autoren zeigten, daß bei Hg-Teilchen in Luft erst bei einem Radius $< 1{,}2$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm scheinbare Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums auftreten. Aus dieser Tatsache kann dann nach den Versuchen von **Bär**[1]) geschlossen werden, daß Hg-Teilchen, deren Radius $> 1{,}2$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ist, Kugelgestalt und normale Dichte besitzen, und daß ein richtiges Fallgesetz zugrunde gelegt wurde.

---

[1]) R. Pohl u. P. Pringsheim, a. a. O.

[2]) J. Derieux, a. a. O.

[3]) C. B. Kazda, a. a. O.

[4]) E. Radel, Ztschr. f. Phys. 3. S. 63. 1920.

[5]) M. König, Ztschr. f. Phys. 11. S. 253. 1922.

Da in unseren Versuchen die kleinsten Teilchen einen Radius von $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm hatten, so sind die Grundvoraussetzungen erfüllt.

§ 18. Auf eine öfters eintretende Fehlerquelle soll noch hingewiesen werden. Bei einer Reihe von Versuchen, die meist in nicht gereinigtem Argon ausgeführt wurden, zeigte sich, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Teilchen mit der Zeit immer kleiner wurde. Wird z. B. in einem solchen Falle ein Teilchen gleich nach seiner Erzeugung bis zur Endaufladung $(e_m)_1$ aufgeladen, dann mit Hilfe eines Ra-Präparates unter gleichzeitiger Abschaltung des elektrischen Feldes teilweise entladen, und schließlich wieder durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht bis zur Endaufladung $(e_m)_2$ aufgeladen, dann zeigt sich, daß $(e_m)_1 > (e_m)_2$ ist. Bei den entsprechenden Versuchen in gut gereinigtem Argon und in ganz trockener Luft erwies sich dagegen $(e_m)_1$ gleich $(e_m)_2$; hier waren also die Endaufladungen *reproduzierbar*.

Tabelle 7.

Endhaltepotential *reproduzierbar*.

Nr.	$(P_m)_1$	P	$(P_m)_2^{\text{beob.}}$	Δm in 1,5′	t	λ	$(P_m)_2^{\text{ber.}}$	ΔP
Hg-Teilchen in gereinigtem Argon.								
281	34,0	40,4	31,6	− 1,8 %	8′	λ_1	30,7	+ 0,9
287	40,0	48,0	38,8	− 1,0 %	6′	λ_1	38,4	+ 0,4
290	45,2	58,8	44,0	− 0,4 %	8′	λ_1	43,8	+ 0,2
294	77,2	92,0	76,0	− 0,3 %	8′	λ_1	76,0	± 0,0
297	24,4	41,6	23,6	− 0,8 %	7′	λ_1	23,5	+ 0,1
308	65,2	76,8	65,2	+ 0,3 %	6′	λ_1	66,0	− 0,8
311	36,4	59,2	36,8	+ 0,3 %	4′	λ_2	36,7	+ 0,1
Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon.								
496	44,8	84,8	45,6	+ 0,4 %	8′	λ_2	45,7	− 0,1
495	34,4	80,4	34,8	+ 0,0 %	6′	λ_2	34,4	+ 0,4
494	32,0	71,2	32,4	+ 0,6 %	7′	λ_2	32,9	− 0,5

---

1) R. Bär, Ann. d. Phys. 67. S. 157. 1922.

Tabelle 7. (Fortsetzung).

Endhaltepotential *nicht reproduzierbar*.

Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon.

Nr.	$(P_m)_1$	P	$(P_m)_2^{\text{beob.}}$	$\varDelta m$ in 1,5′	t	λ	$(P_m)_2^{\text{ber.}}$	$\varDelta P$
183	56,0	80.8	64,4	− 1,5 %	15′	λ_1	47,5	+ 16,9
487	144,0	196,8	191,2	± 0,0 %	—	λ_2	144,0	+ 47,2
485	53,2	83,2	77,2	± 0,0 %	—	λ_2	53,2	+ 24,0
483	79,6	124,8	118,0	+ 0,8 %	6′	λ_2	80,6	+ 37,4
472	79,6	112,0	112,0	± 0,0 %	—	λ_2	79,6	+ 32,4

In Tab. 7 sind einige Beispiele reproduzierbarer und nicht reproduzierbarer Endaufladungen angeführt. Unter $(P_m)_1$ bzw. $(P_m)_2$ ist das erste bzw. zweite Endhaltepotential angegeben, während P das Haltepotential für das teilweise entladene Teilchen bedeutet. $\varDelta m$ gibt die Massenänderung des Teilchens in Prozenten für 1,5 Minuten, bestimmt bei der Messung von $(P_m)_1$ nach der Methode des § 12[1]), an. t ist die Zeit, die zwischen der Beobachtung von $(P_m)_1$ und der von $(P_m)_2$ verstreicht. Aus $\varDelta m$, t und $(P_m)_1$ läßt sich daher $(P_m)_2$ berechnen. Diese Werte sind in der 8. Vertikalreihe in Tab. 7 angegeben. Zur besseren Übersicht ist in der 9. Kolumne noch die Differenz $\varDelta P = (P_m)_2$ beob. — $(P_m)_2$ ber. eingetragen. Man sieht nun, daß bei der reproduzierbaren Endaufladung $\varDelta P$ innerhalb der Fehlergrenzen fast Null ist, d. h. die maximale Endaufladung kann unter Berücksichtigung der Massenänderung exakt reproduziert werden. Bei den nicht reproduzierbaren Aufladungen haben aber die $\varDelta P$ beträchtliche Werte, die zweite Endaufladung ist bis zu 50 % kleiner als die erste.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Teilchen, die eine mit der Zeit nicht reproduzierbare Endaufladung zeigen, auch schon die erste Endaufladung zu klein sein wird, da doch einige Minuten vom Augenblick der Erzeugung bis zur Endaufladung des Teilchens vergehen.

Darauf deuten in der Tat die Messungen von Tab. 8a hin, die Beobachtungen in Roh-Argon von etwa 74 cm Hg-Druck an meistens nicht reproduzierbaren Teilchen enthält. Die c-Werte stimmen recht gut überein, wenn sie auch größere Streuung als in reinem Argon aufweisen.

---

1) Diese Werte sind teilweise schon in Tab. 2a enthalten.

Tabelle 8a.

Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon; $p \sim 74$ cm Hg, $T = 21^\circ$ C.

$\lambda_1 = 2321$ Å.-E.					$\lambda_2 = 2573$ Å.-E.					$\lambda_3 = 2796$ Å.-E.				
Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1 \cdot 10^3$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2 \cdot 10^3$	p cm Hg	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_3} Volt	$c_3 \cdot 10^3$	p cm Hg
94	7,74	24,8	3,71	74,3	107	8,84	64,4	1,44	74,3	123	6,28	88,0	0,51	73,8
88	9,01	35,2	3,40	74,3	145	8,95	68,4	1,56	74,3	136	7,70	128,0	0,46	73,3
92	9,32	33,6	3,89	74,3	111	9,03	71,2	1,51	74,3	124	8,28	122,0	0,58	73,7
95	9,57	36,4	3,76	74,3	108	9,18	67,6	1,67	72,2	131	8,77	141,2	0,52	73,7
97	10,5	44,4	3,66	74,3	144	9,74	74,0	1,69	74,3	119	9,59	147,6	0,60	73,4
141	11,7	56,4	3,44	74,3	104	10,7	88,0	1,65	74,3	135	10,3	146,4	0,71	74,1
90	11,8	58,8	3,34	72,4	109	12,3	108,0	1,68	74,3	129	11,4	158,0	0,80	73,3
98	12,0	52,0	4,02	74,1	96	13,6	132,8	1,58	73,8	114	11,9	191,6	0,62	74,3
80	12,1	60,0	3,47	73,1	75	14,8	144,4	1,68	72,9	122	11,9	168,4	0,80	73,3
89	12,3	52,4	4,17	74,3	67	14,8	182,8	1,90	73,6	116	11,9	184,4	0,68	74,3
110	13,4	67,6	3,69	74,3	106	15,4	152,4	1,71	74,3	126	12,6	172,4	0,87	74,3
54	14,2	80,0	3,39	74,3	69	17,2	192,8	1,51	73,9	134	13,0	196,8	0,74	74,3
72	14,4	81,2	3,45	74,0	142	17,8	195,6	1,59	74,3	118	13,6	207,2	0,74	74,3
60	15,3	100,4	3,04	74,3	143	18,5	204,0	1,62	74,3	117	13,7	213,6	0,72	74,3
61	15,5	100,8	3,08	74,3	71	18,5	192,0	1,79	72,4	125	13,9	244,0	0,56	74,3
52	15,5	100,0	3,11	74,3						130	13,9	228,4	0,65	73,6
100	15,9	90,4	3,74	74,3						115	14,8	248,4	0,64	74,3
59	16,3	108,4	3,11	73,8						127	18,3	315,6	0,68	74,3
77	16,3	96,8	3,58	74,3										
58	16,6	112,4	3,07	74,3										
78	18,3	119,2	3,54	74,3										
66	18,4	121,2	3,48	73,4										
		Mittel:	$\bar{c}_1 = 3,51$				Mittel:	$\bar{c}_2 = 1,64$				Mittel:	$\bar{c}_3 = 0,66$	

Tabelle 8b.

Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon; $p \sim 10{,}5$ cm; $T = 20°$ C.

$\lambda_1 = 2321$ Å.-E.					$\lambda_2 = 2578$ Å.-E.					$\lambda_3 = 2796$ Å.-E.				
Nr	$a\cdot10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1\cdot10^3$	p cm Hg	Nr.	$a\cdot10^5$ cm	P_{m_2} Volt	$c_2\cdot10^3$	p cm Hg	Nr.	$a\cdot10^5$ cm	P_{m_3} Volt	$c_3\cdot10^3$	p cm Hg
261	7,40	22,8	3,71	10,3	189	4,99	30,8	1,19	10,4	216	6,94	107,6	0,48	10,4
181	7,82	27,2	3,42	10,2	202	7,27	54,8	1,32	10,0	204	8,12	127,2	0,52	10,1
260	8,38	29,2	3,66	10,3	236	7,42	49,2	1,57	10,5	207	8,44	127,2	0,57	10,3
257	8,84	35,6	3,28	10,3	192	7,98	59,6	1,45	10,2	221	9,09	132,0	0,64	10,3
173	9,34	42,4	3,01	10,5	199	8,11	63,2	1,39	10,5	243	9,40	147,6	0,57	9,8
178	9,45	36,0	3,71	10,4	194	8,60	63,2	1,58	10,2	218	9,60	148,8	0,59	10,3
187	10,3	51,6	2,92	10,2	190	8,67	65,2	1,54	10,2	211	9,63	135,2	0,70	10,5
251	10,4	43,2	3,69	10,2	285	8,71	67,6	1,49	10,4	247	9,66	147,2	0,61	10,5
252	11,4	44,8	4,30	10,3	197	9,14	69,6	1,59	10,5	220	10,2	149,6	0,68	10,5
183	11,6	56,0	3,44	9,8	195	10,0	87,6	1,44	10,2	227	10,5	145,2	0,76	10,4
264	12,2	56,8	3,75	10,3	196	10,2	88,0	1,49	10,1	208	10,5	158,0	0,66	10,5
250	12,4	58,4	3,72	10,5	200	10,8	92,4	1,57	10,4	226	10,7	163,2	0,64	10,1
263	12,5	60,0	3,66	10,0	237	11,1	84,8	1,86	10,5	217	10,9	161,6	0,70	10,5
254	12,6	60,8	3,66	9,8	269	11,1	83,6	1,89	9,8	210	11,2	156,8	0,79	10,5
180	12,9	70,0	3,30	10,5	198	11,3	107,6	1,40	10,2	246	11,4	171,2	0,69	10,5
179	13,1	64,0	3,78	10,2	232	12,0	110,0	1,57	9,8	212	11,7	180,0	0,68	10,5
256	13,2	63,2	3,89	10,4	201	12,5	115,6	1,61	10,2	214	11,8	180,8	0,69	10,5
255	14,5	76,0	3,78	10,1	266	12,8	115,2	1,70	10,2	223	12,3	198,8	0,63	10,4
182	15,2	96,8	3,09	9,8	242	14,4	152,0	1,47	9,3	209	12,6	185,2	0,77	10,5
175	15,2	93,6	3,25	10,3	191	14,6	145,6	1,61	10,4	228	12,8	192,4	0,74	9,3
177	15,6	97,2	3,24	10,3						224	13,7	204,4	0,79	10,3
										249	14,7	232,4	0.71	10,1
		Mittel: $\bar{c}_1 = 3{,}54$					Mittel: $\bar{c}_2 = 1{,}54$					Mittel: $\bar{c}_3 = 0{,}66$		

Tab. 8b gibt ganz analoge Messungen bei einem Druck von etwa 10 cm Hg.

Es ist nun nach dem eben Gesagten nicht überraschend, daß sich aus diesen Versuchen die Mittelwerte $\bar{c}$, also auch die langwellige Grenze kleiner ergibt als aus den Versuchen in reinem Argon. Wohl ist aber sehr merkwürdig, daß auch bei den nicht reproduzierbaren Messungen die $\bar{c}$-Werte *unabhängig vom Druck* sind. Die folgende Zusammenstellung läßt dieses Resultat erkennen.

Tabelle	Gas	reproduzierbar	p cm Hg	$\bar{c}\cdot 10^3$		
				λ_1	λ_2	λ_3
Nr. 6	reines Argon	ja	10	4,15	2,48	1,23
Nr. 8	Roh-Argon	ja	65	—	2,36	—
Nr. 8	Roh-Argon	ja	10	—	2,38	—
Nr. 8a	Roh-Argon	nein	74	3,51	1,64	0,66
Nr. 8b	Roh-Argon	nein	10	3,54	1,54	0,66

§ 19. Aus diesen Versuchen über die Druckunabhängigkeit bei nicht reproduzierbaren Teilchen scheint hervorzugehen, daß die zu kleine Endaufladung nicht, wie in einem mehratomigen Gase, eine Folge der unelastischen Zusammenstöße der Elektronen mit Gasmolekülen ist. Man muß vielmehr annehmen, daß sich die Oberfläche der Teilchen *mit der Zeit verändert*, so daß die lichtelektrische Empfindlichkeit kleiner wird. Daß man überhaupt in diesem Falle eine ordentliche Konstanz der c-Werte erhält, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß für alle Teilchen die Zeit zwischen Erzeugung und Beobachtung ungefähr die gleiche war.

Man kann nicht etwa annehmen, daß diese Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit auf eine durch das auffallende Licht bewirkte Ermüdungserscheinung zurückzuführen ist. Dieses beweisen die Messungen der Tab. 9.

Hier wurden die Teilchen zuerst 2 bzw. 3 Minnten im Dunkeln gehalten und dann maximal aufgeladen. Man sieht, daß die beobachtete Endaufladung um so kleiner ist, je länger die Teilchen *vor dem Aufladen* gehalten wurden.

Diese Erscheinung der allmählich vor sich gehenden Veränderung der Teilchenoberfläche zeigte sich, so oft das Roh-Argon nicht getrocknet in die Apparatur eingelassen wurde,

Tabelle 9.

$\lambda = 2321$ Å.-E.

Hg-Teilchen in nicht gereinigtem Argon.

Dunkelzeit 3 Minuten				Dunkelzeit 2 Minuten			
Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1 \cdot 10^3$	Nr.	$a \cdot 10^5$ cm	P_{m_1} Volt	$c_1 \cdot 10^3$
169	7,73	35,6	2,48	163	9,07	39,6	3,06
167	12,3	71,6	2,88	166	15,4	100,0	3,06
164	17,3	134,8	2,62	161	17,6	112,8	3,50
165	18,2	139,2	2,88	160	20,4	158,2	3,15
		Mittel: $\bar{c}_1$ =	2,71			Mittel: $\bar{c}_1$ =	3,19

und wenn gleichzeitig der Kondensator schon längere Zeit der ultravioletten Strahlung ausgesetzt war. Nur die allerersten Teilchen, die unter diesen Bedingungen *sofort* nach dem Einfüllen des nicht getrockneten Gases beobachtet wurden, zeigten reproduzierbare Endaufladungen.

Es konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, worauf diese Erscheinung beruht. Es ist möglich, daß, wenn der Kondensator genügend lange der Wirkung des ultravioletten Lichtes ausgesetzt wird, sich aus dem Ebonitrahmen Schwefel ausscheidet, der in Verbindung mit der Feuchtigkeit des Gases eventuell eine *chemische Veränderung* der Teilchenoberfläche hervorruft.

Bei der Meßreihe in reinem Argon (Tab. 6) war der Kondensator vorher sorgfältig gereinigt, und das Gas vollkommen trocken (die Feuchtigkeit wurde in der *K*-Zelle gebunden) in die Apparatur eingelassen worden. Sämtliche Teilchen, die zweimal aufgeladen wurden, zeigten eine gut reproduzierbare Endaufladung.

§ 20. Die in den § 18 und 19 behandelte Fehlerquelle, die sich in der Nichtreproduzierbarkeit der Endaufladung dokumentiert, ist, wie erwähnt, vielleicht mit ein Grund für das Auftreten des systematischen Fehlers. Denn, wenn auch diese lichtelektrische Ermüdungserscheinung hauptsächlich bei nicht gereinigtem Argon vorhanden war, so trat sie doch auch in geringerem Maße an Teilchen in gut gereinigtem Argon auf, falls man nur eine genügend lange Zeit beobachtete.

Man könnte auch daran denken, daß die *Schwankungen* in den *c*-Werten (Tab. 6) auf dieselbe Erscheinung zurückzuführen sind, indem die Ermüdungserscheinungen bei einigen Teilchen stärker, bei anderen schwächer auftreten. Ein Teil der Schwankungen erklärt sich aber jedenfalls daraus, daß man es bei der Endaufladung mit einem statistischen Vorgang zu tun hat, wie sich das nach der Auffassung von Meyer und Gerlach (a. a. O.) ergibt.

Schließlich muß noch in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß sich nach den Untersuchungen von Suhrmann[1]) die langwellige photoelektrische Grenze von *Pt* mit dessen Gasbeladung ändert. Ob dieses auch für Quecksilber zutrifft, ist aber nicht bekannt.

§ 21. **Zusammenfassung.**

1. Es wurde nach einer neuen Methode die langwellige Grenze des photoelektrischen Effektes für Quecksilber bestimmt: Kleine Quecksilbertröpfchen werden in einem Millikanschen Kondensator ausgeschwebt und mit ultraviolettem, monochromatisch zerlegtem Licht ($\lambda_1 = 2321$, $\lambda_2 = 2573$, $\lambda_3 = 2796$ Å.-E.) bis zur jeweiligen Endaufladung bestrahlt. Aus der Endaufladung und dem, aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz berechneten Teilchenradius wird, unter Zugrundelegen der Einsteinschen Gleichung und unter Berücksichtigung der durch das Kondensatorfeld auf dem Teilchen influenzierten Ladung, die langwellige Grenze des Photoeffektes bestimmt.

2. Der Einfluß des umgebenden Gases auf die langwellige Grenze der Substanz, hervorgerufen durch den Energieverlust der Elektronen bei den unelastischen Zusammenstößen mit Gasmolekülen, wird dadurch eliminiert, daß die Messungen in möglichst reinem und trockenem Edelgas (Argon) bei einem Druck von etwa 10 cm Hg ausgeführt werden. Als Kriterium dafür, daß keine unelastischen Zusammenstöße stattfinden, gilt die Tatsache der Unabhängigkeit der Endaufladung vom Druck.

3. Für die langwellige Grenze des Photoeffektes folgt für Hg aus Messungen an 90 Teilchen, von denen jedes mit

---

[1]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. 67. S. 43. 1922.

einer der Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 bestrahlt wurde, der Mittelwert:

$$\underline{\lambda_0 = 3043 \pm 20 \text{ Å.-E.}}$$

Herrn Prof. Dr. **Edgar Meyer** bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er derselben stets entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich herzlichst Herrn Dr. K. W. **Meissner**, sowie Herrn Dr. R. **Bär** für die vielfache Unterstützung.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Eingegangen 10. Februar 1925.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

H_α

H_β

H_γ

L. Janicki.

1925. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Über das Wasserstoffspektrum;*

von E. Gehrcke und E. Lau.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Tafel X.)

Im Anschluß an zwei frühere Mitteilungen[1]) über das Viellinienspektrum und das Kontinuum des Wasserstoffs haben wir unsere Untersuchungen weiter fortgesetzt, wie im folgenden berichtet wird:

§ 1. Als Spektralrohr verwandten wir ein dem früher beschriebenen ähnliches, doch mit der Abänderung, daß in Richtung des innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohres ein Rohrstück mit Flußspatfenster (Dicke der Flußspatplatte 5,2 mm) angeschmolzen war. Um den Gasdruck des von der Pumpe abgeschmolzenen Rohres besser konstant zu halten, war mit ihm ein etwa 1 Liter fassender Glaskolben dauernd verbunden.

Das Spektrum, welches in erster Ordnung eines großen **Rowlandschen** Gitters von 6,5 m Radius auf 2 m langen Filmstreifen in meist 18stündiger Belichtungsdauer aufgenommen wurde, zeigte im Ultraviolett vor allem das Kontinuum; wir fanden dieses Spektrum, soweit wie unsere Aufnahmen reichten, nämlich bis etwa 1950 Å.-E. Dieser Befund ist im Einklang mit der Angabe von **Schumann**[2]), welcher das Kontinuum bis 1700 Å.-E. erhielt.

Außer dem Kontinuum traten trotz Füllung unserer Röhre mit reinem, elektrolytischem Wasserstoff einige hundert Emissionslinien im Ultraviolett auf. Von diesen möchten wir jedoch nur wenige dem Wasserstoff zuschreiben, nämlich die lichtschwachen Linien 3395,2, 3394,9, 3390,1, 3368,5, 3316,0,

---

[1]) **E. Gehrcke** u. **E. Lau**, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. S. 453. 1922; ebenda S. 242. 1923.

[2]) **V. Schumann**, Smithsonian Inst. 29. Nr. 1413. S. 13. 1903.

3315,4, 3314,9 Å.-E., von denen 3394,9 noch am stärksten war; alle anderen Linien halten wir durch Verunreinigungen entstanden. Denn die meisten verloren, im Gegensatz zum Kontinuum und den andern bekannten Linien des Viellinienspektrums, an Helligkeit, als die Aufnahme wiederholt wurde; nach etwa 30stündiger Brenndauer der Röhre waren sie verschwunden und nur noch die scharfe Absorptionslinie 2536,7 Å.-E., herrührend von Spuren Quecksilberdampfes, vorhanden. Bei Einschaltung einer Funkenstrecke (diese und die Röhre hintereinander, Kapazität von etwa 5500 cm parallel dazu) traten noch wenige lichtschwache Linien dazu auf, von denen aber die beiden verhältnismäßig stärksten, nämlich 2881,7 und 2507,0 Å.-E. dem Silicium angehören.

Wir verglichen das im Anfang des Betriebes in unserm Wasserstoffrohr erhaltene linienreiche Emmissionsspektrum im Ultraviolett mit dem Spektrum des Kohlenoxyds; dieses Gas, das uns Hr. Dr. Tepohl freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, füllten wir in eine zweite, ebenso wie die obige gebaute Spektralröhre und photographierten das Spektrum. Es zeigte sich, daß die stärksten Bandenlinien des Kohlenoxyds mit den Linien des ultravioletten Emissionsspektrums im Wasserstoffrohre zusammenfielen, so daß kein Zweifel besteht, daß der Wasserstoff mit Spuren von CO verunreinigt war.

Sonach kommen wir zu dem Ergebnis, *daß zwischen 3300 und 1950 Å.-E. das Spektrum des reinen Wasserstoffs frei von Linien ist und nur aus dem Kontinuum besteht.* Sollten in diesem Bereich Linien vorhanden sein, so müßten sie erheblich schwächer sein, als die andern bekannten Linien des Viellinienspektrums. Dieser Befund ist nicht in Einklang mit Messungen früherer Beobachter, besonders mit Liveing und Dewar¹) und von Watson²), denn sie gaben unterhalb 3300 Å.-E. eine ganze Anzahl Linien an, die dem Wasserstoff zugeschrieben werden; Watson z. B. 47 Linien. Mit wenigen Ausnahmen fallen aber die gemessenen Wellenlängen mit stärkeren CO-Banden zusammen, und wir möchten deshalb schließen, daß in den Leuchtröhren der früheren Beobachter

---

1) **Liveing** u. J. **Dewar**, Phil. Trans. A 179. S. 27. 1888.
2) **Watson**, Proc. Roy. Soc. 82. S. 204. 1909.

die auch sonst oft störenden Bandenlinien des Kohlenoxyds vorhanden gewesen sind.

§ 2. In den verschiedenen Aufnahmen des Wasserstoffspektrums, die wir erhielten, war das Kontinuum stark, wenn auch das Viellinienspektrum stark auftrat. Andererseits war in Röhren, welche die Balmerserie stark, das Viellinienspektrum schwach zeigten, auch das Kontinuum schwach. Hiermit befindet sich das Spektrum eines gebremsten Kathodenstrahles in bestem Einklang.[1]) Wir fanden, daß langsame Elektronen, die die Balmerserie sehr schwach oder gar nicht zu erregen vermögen, das Viellinienspektrum wie auch das Kontinuum kräftig anregen.

Andererseits hat aber **Stark**[2]) in einer geschichteten Entladung im Wasserstoff das kontinuierliche Spektrum und die Bandenlinien des Viellinienspektrums voneinander räumlich getrennt beobachtet. Nach **Horton** und **Davies**[3]) sollen die Anregungsspannungen der beiden Spektra voneinander verschieden sein, nämlich 12,6 Volt für das Kontinuum und 15,9 Volt für das Viellinienspektrum. Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich weitere Unterschiede beider Spektren feststellen lassen und die Helligkeit der beiden Spektra in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der sie erzeugenden Elektronen untersucht (die „Anregungungsfunktion“). Man sieht in Fig. 1, Taf. X für die Wellenlängen 2400, 2900 und 3500 Å.-E. des Kontinuums und 6100 Å.-E. der roten Wasserstoffbande (Furcherbande) die Kurven, welche die Schwärzung (Ordinate) mit der Geschwindigkeit der erregenden Kathodenstrahlen (Abszisse) verbindet; diese Kurven wurden von uns erhalten, indem das Bild eines gebremsten Kathodenstrahles auf dem Spalt eines Quarzspektrographen abgebildet und das Spektrum photographiert wurde[4]); die Originalphotographie ist dann mit **Koch-Goss**schem Registrierphotometer (Übersetzungs-

---

1) E. **Gehrcke** u. E. **Lau**, a. a. O. S. 242. 1923.

2) J. **Stark**, Ann. d. Phys. 52. S. 272. 1917.

3) F. **Horton** u. B. **Davies**, Die Naturwiss. S. 708. 1924.

4) Die Originalaufnahme ist in unserer früheren Mitteilung „Sitz.-Ber. Berl. Akad. S. 242, Taf. III, Fig. 3, 1923“ wiedergegeben, wo sich auch die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung findet.

verhältnis 1 : 1) an den Stellen der vier Wellenlängen 2400, 2900, 3500 und 6100 Å.-E. photographisch registriert worden. Man sieht in Fig. 1, Taf. X zwischen den durch die Pfeile gekennzeichneten Spalträndern den Verlauf der Helligkeitskurve, und zwar entspricht der linke Teil jedes Bildes dem dunklen, nichtleuchtenden Teil des Kathodenstrahles, also den *kleinen* Elektronengeschwindigkeiten; von hier aus steigt die Helligkeit steil an und fällt danach auf der Seite der größeren Elektronengeschwindigkeiten langsam ab. Das kleine Maximum der Kurven bei größeren Elektronengeschwindigkeiten rührt vom Licht einer sekundären Entladung her, die den aus einer Blende austretenden Kathodenstrahl umgab und sich nicht vermeiden ließ. Aus Fig. 1, Taf. X geht hervor, daß die Wellenlängen 2400, 2900 und 3500 Å.-E. des Kontinuums die *gleiche* Helligkeitskurve der verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ergeben, während die Bande 6100 Å.-E. davon abweicht. Der Anstieg der Helligkeit ist weniger steil als beim Kontinuum, das Maximum breiter und, wie die Ausmessung ergibt, um etwa 0,4 mm nach der Seite der größeren Elektronengeschwindigkeiten gelegen. Dieser Betrag von 0,4 mm auf der Photographie bedeutet in unserer Versuchsanordnung rund 6 Volt und dieser Wert ist größer als die Differenz 3,3 Volt der Anregungsspannungen von Horton und Davies (s. oben). Nun sind aber die Maxima der Anregungsfunktion *nicht* diejenigen Punkte der Funktion, die der Anregungsspannung entsprechen; aus unserer Fig. 1, Taf. X ist ersichtlich, daß bei der Bande 6100 Å.-E. der Unterschied des Maximums der Anregungsfunktion von dem Fußpunkte der Kurve, welcher die Anregungsspannung kennzeichnet, größer ist als beim Kontinuum, und dementsprechend muß der von uns gefundene Wert 6 Volt größer sein als der Wert 3,3 Volt von Horton und Davies, wie es ja auch der Fall ist.

§ 3. Wie in unserer früheren Mitteilung erwähnt, besteht eine Parallele zwischen dem durch langsame Elektronen angeregten Leuchten und den durch Verwendung einer Kondensatorentladung in einer Wasserstoffröhre stark *geschwächten* Linien. Die Funkenentladung bewirkt, daß die durch langsame Elektronen anregbaren Linien gegenüber den andern Linien zurücktreten, so daß das Funkenspektrum erheblich linienärmer ist als das der gewöhnlichen Entladung. Wir vermuten, daß auch im kurzwelligen Bereich noch Bandenlinien vorhanden sind, möchten aber hier nur die folgenden Linien hervorheben, welche im Funkenspektrum sehr geschwächt bzw. ausgelöscht waren.

*4134,14	4085,39	4034,25	3987,06	3936,—	*3884,32	*3836,59		3732,25
	4079,08	*4028,46	3978,94	*3927,32	3878,79		3777,22	3725,—
*4123,90	4074,25	4024,86	*3974,30	*3924,57	3874,27	3824,—	3774,40	3722,27

Wie man sieht, bilden diese Linien drei Reihen von näherungsweise gleichabständigen Paaren; an den mit * bezeichneten Linien ist Starkeffekt gefunden worden.[1]) — Übrigens wurde auch an vier Linien der blauen $\Delta\lambda$-Bande Starkeffekt beobachtet.[1])

§ 4. Den früher von uns gefundenen Liniengruppen[2]) möchten wir die folgenden hinzufügen:

Gruppe A	Differenz gegen Mitte
z 6028,21	146,34
z 6021,53	139,66
z 6003,08	121,21
nz 5950,15	68,28
nz 5947,56	65,69
z 5938,87	57,00
nz 5925,09	43,22
z 5884,91	3,04
5884,18	2,31
(Mitte 5881,87)	0
5879,55	2,32
z 5878,73	3,14
z 5836,28	45,59
z 5822,99	58,88
nz 5815,18	66,69
z 5812,82	69,05
z 5760,58	121,29
5742,05	139,82
5735,37	146,50

---

1) Vgl. die Zusammenstellung v. Takamine u. Kokubu, Memoirs of the College of Science, Kyoto, 3. S. 271. 1919.

2) E. Gehrcke u. E. Lau, a. a. O. S. 456 u. 249.

Gruppe B	Differenz gegen Mitte
z 5888,41	56,01
z 5872,12	39,72
z 5869,47	37,07
nz 5850,15	17,75
5833,18	0,78
(Mitte 5832,40)	0
z 5831,62	0,78
nz 5816,76	15,64
nz 5794 94	37,46
nz 5791,93	40,47
z 5775,28	57,12

Hier zeigen die mit z bezeichneten Linien nach Dufour und Croze Zeemaneffekt, die mit nz bezeichneten zeigen nicht Zeemaneffekt; von den übrigen ist die magnetische Aufspaltung unbekannt. Sonach bilden diese Linien, wie die Wellenlängendifferenzen erkennen lassen, näherungsweise symmetrische Gruppen von Linien, von denen die meisten im magnetischen Felde aufgespalten werden. Bemerkenswert ist, daß von allen 19 hier in Frage kommenden Spektrallinien, für welche Croze magnetische Aufspaltung gefunden hat, jetzt nur noch zwei Linien übrig sind, die bisher nicht in Gruppen eingeordnet wären, nämlich die schwachen Linien 5970,49 und 5956,64 Å.-E.

§ 5. Zum Schluß seien noch zwei experimentelle Hilfsmittel erwähnt, deren wir uns bei unseren Aufnahmen mit dem Gitter bedient haben.

Es ist häufig nötig, die Übereinanderlagerung der Spektren verschiedener Ordnung mit in Kauf zu nehmen und man will dann wissen, zu welcher Ordnungszahl eine einzelne Linie gehört. Um dies festzustellen, brachten wir vor dem Spalt ein kleines, schwach keilförmiges Flußspatplättchen von $^1/_{10}$ mm Dicke an[1]), dessen Ebene und Keilkante nahezu senkrecht zum Spalt stand, so daß das Plättchen unter großem Einfallswinkel von über 70° vom Licht durchsetzt wurde. Auf diese Weise wird das Spektrum von Interferenzstreifen durchzogen, bzw. es wird bei engem Spalt jede Linie durch Interferenzmaxima und -minima markiert; hierbei muß nur dafür gesorgt sein, daß der Astigmatismus des Gitters aufgehoben ist, was

---

1) Bezogen von der Firma Halle Nachf., Berlin.

in bekannter Weise durch eine zwischen Gitter und Spalt angebrachte Zylinderlinse bewirkt wird. Benachbarte Linien gleicher Ordnung haben die gleiche Anzahl von Interferenzmaximis und -minimis, benachbarte Linien ungleicher Ordnung aber nicht. So hat z. B. eine violette Linie zweiter Ordnung, die dicht neben einer roten Linie erster Ordnung steht, doppelt so viel Interferenzmaxima als die rote Linie. Allgemein ist das Verhältnis der Interferenzmaxima benachbarter Linien gleich dem Verhältnis ihrer Ordnungszahlen. Zweifel über die Zugehörigkeit der Linien sind auf diese Weise behoben.

Das andere experimentelle Hilfsmittel bestand darin, die Helligkeit der Spektren zu steigern, indem man eine Zylinderlinse von über 1 m Länge dicht vor dem Aufnahmefilm anbrachte; die damit erzielte Wirkung ist aus dem bei früherer Gelegenheit Gesagtem[1]) ohne weiteres ersichtlich; die Linse war längs des Gitterspektrums gebogen, also vom Radius 6,5 m. Wir mußten uns zunächst damit begnügen, uns eine solche Zylinderlinse aus einem gewöhnlichen Glasstab, der durch Erhitzen weich gemacht wurde, selbst herzustellen. Als Probe einer Aufnahme, welche die Methode kennzeichnet, sei Fig. 2, Taf. X mitgeteilt: Die kleinen Halbmonde[2]) sind Spektrallinien aus dem grünen Teil des Wasserstoffspektrums, wie sie durch die Zylinderlinse erzeugt werden, während die darunter befindlichen geraden Linien, die nur schwach sichtbar sind, von dem gewöhnlichen, *ohne* Zylinderlinse erzeugten Spektrum herrühren.

---

1) E. **Gehrcke**, Ztschr. f. Instrkde. S. 87. 1911.

2) Die halbmondförmige Form erklärt sich dadurch, daß die gebogene Zylinderlinse schräg zur Gitternormale gestellt werden mußte.

(Eingegangen 4. Februar 1925.)

2. *Zur statistischen Mechanik nicht-ergodischer Systeme;*

von George Jaffé.

In dieser Zeitschrift hat der Verfasser vor einiger Zeit eine Arbeit veröffentlicht[1]), in der gezeigt wird, daß man im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik zu Abweichungen vom Gleichverteilungssatz gelangen kann, die bei Oszillatoren und Rotatoren in Richtung auf die empirischen Ergebnisse liegen. Die Untersuchung ging von der Auffassung aus, daß die Ergodenhypothese — als letzte Quelle des Gleichverteilungssatzes — eine ungerechtfertigte Bevorzugung der Energie als einziger Bewegungsinvariante der betrachteten Systeme darstellt, und daß auch der Stoßzahlansatz[2]) aufzugeben sei. Insbesondere wurde der letztere durch eine Form des Häufigkeitsgesetzes ersetzt, die man als „Paaransatz" bezeichnen kann, und bei der die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Auftreten je einer bestimmten Phase bei 2 Molekülen nicht gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für die betreffenden Phasen ist. Nun geht die Anwendung des Paaransatzes auf Boltzmann zurück und wurde darum in der früheren Arbeit ohne Bedenken übernommen; trotzdem könnte die Form dieses Häufigkeitsansatzes Einwänden begegnen, zum mindesten erfordert ihre logische Zulässigkeit eine Prüfung. Auch handelt es sich bei den vom Verfasser aufgestellten Häufigkeitsgesetzen um ganz spezielle Ansätze, von denen nur so viel bewiesen wurde, daß sie bei Beschränkung auf binäre Stöße stationär sind, bei denen aber durchaus nicht ersichtlich ist, unter welchen Voraussetzungen sie für das Gleichgewicht notwendig sind.

---

[1]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 74. S. 628. 1924. Auf diese Arbeit wird im Text mit A. und folgender Seitenzahl verwiesen.

[2]) P. u. T. Ehrenfest, Math. Enc. IV. 32. § 3b.

Aus diesen Gründen schien es dem Verfasser erforderlich, zu untersuchen, in welchem Zusammenhang der Paaransatz mit den Prinzipien der statistischen Mechanik steht und unter welchen allgemeineren Voraussetzungen Abweichungen vom Gleichverteilungssatz gefolgert werden können. Diese Untersuchung wird im folgenden durchgeführt, soweit die Bewegung und Wechselwirkung einzelner Massenpunkte in Frage kommt. Es wird sich dabei ergeben, daß schon die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale eine Durchbrechung der Allgemeingültigkeit des Gleichverteilungssatzes zur Folge hat; zugleich wird sich zeigen, daß mit der Ergodenhypothese auch der Stoßzahlansatz aufzugeben ist und daß an seine Stelle als nächste Approximation der Paaransatz in der Form, in der er früher vom Verfasser benutzt wurde, zu treten hat. Durch diese Ergebnisse finden auch die früheren Betrachtungen über das Gleichgewicht von freien und elastisch gebundenen Atomen eine neue Stütze.

§ 1. Ergoden höherer Stufe.

Die Grundvorstellung, die allem Folgenden zugrunde liegt, besteht darin, daß außer dem Energieintegral noch andere Bewegungsinvarianten bei Aufstellung der statistischen Gesetze zu berücksichtigen sind, und zwar in einer Zahl, die sich nicht allgemein angeben läßt, sondern die durch die dynamische Natur der betrachteten Systeme jeweils vorgeschrieben wird. Der Weg, den man dabei einzuschlagen hat, ist durch **Boltzmann** selbst vorgezeichnet.[1] In derselben Abhandlung, in der das Wärmegleichgewicht zwischen Gasmolekülen aus der Ergodenhypothese abgeleitet wird, behandelt **Boltzmann** auch das Problem, das er als das „Problem des Wärmegleichgewichts zwischen einer endlichen Zahl von Atomen" bezeichnet. Es wird dabei ein System materieller Punkte betrachtet, dessen Zustand durch n Variable $s_1, s_2, \ldots s_n$ bestimmt ist[2]), und es wird nach der Zeit gefragt, „während welcher durchschnittlich $s_1, s_2, \ldots s_k$ zwischen

---

[1] L. **Boltzmann**, Wien. Ber. 63. S. 679. 1871; Wiss. Abh. I, S. 259.

[2] In der zitierten Abhandlung wird noch nicht auf generalisierte Koordinaten Bezug genommen, doch gelten die hier benutzten Beziehungen unverändert, wenn man unter den s_i kanonische Variable und Momente versteht.

$$\text{(A)} \quad s_1 \text{ und } s_1 + ds_1, \quad s_2 \text{ und } s_2 + ds_2 \ldots s_k \text{ und } s_k + ds_k$$

liegen“, falls die Bewegung stationär ist, und wenn die $n - k$ anderen Variabeln durch $n - k$ die Zeit nicht enthaltende Integrale

$$\varphi_n(s_1, s_2, \ldots s_n) = a_n, \quad \varphi_{n-1}(s_1, s_2, \ldots s_n) = a_{n-1}, \\ \ldots \varphi_{k+1}(s_1, s_2, \ldots s_n) = a_{k+1}$$

festgelegt sind. **Boltzmann** findet für die gesuchte relative Verweilzeit den Ausdruck[1])

$$\text{(1)} \quad F(s_1, s_2, \ldots s_k)\, ds_1\, ds_2 \ldots ds_k = \frac{C\, ds_1\, ds_2 \ldots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \cdot \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \cdots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}},$$

wo C eine Konstante bedeutet.

Obgleich also **Boltzmann** die Methode für die Behandlung nicht-ergodischer Zustandsverteilungen angegeben und in der zitierten Abhandlung auch einige spezielle Beispiele für solche aufgestellt hat, ist doch von ihm und anderen in der Folgezeit bei statistischen Untersuchungen fast ausschließlich das Energieintegral berücksichtigt worden; eine wichtige Ausnahme macht die gleich zu erwähnende Arbeit von **Maxwell** aus dem Jahre 1879.

Es muß nun zunächst festgelegt werden, in welcher Bedeutung der Begriff „ergodisch“ im folgenden gebraucht werden soll. Ergodische Systeme in dem strengen, ursprünglich von **Boltzmann** und **Maxwell** gemeinten Sinne, d. h. Systeme, deren Bahnkurve durch jeden Punkt der Energiefläche hindurchführt[2]), kann es, wie **Rosenthal** und **Plancherel**[3]) gezeigt haben, nicht geben. Dagegen läßt sich nach **Rosenthal**[4]) die Gastheorie auf die Quasiergodenhypothese aufbauen, die nur voraussetzt, daß jede Bahnkurve jedem Punkte der Energiefläche beliebig nahe kommt. Neuerdings ist von Artin[1]) ein Beispiel für ein in diesem Sinne quasiergodisches System gegeben worden, so daß die Hypothese jedenfalls nicht, wie die Ergodenhypothese, in sich widerspruchsvoll ist.

---

[1]) Die relative Verweilzeit ist durch einen Grenzwert zu definieren (P. **Hertz** in R. H. **Weber** u. R. **Gans**, Repertorium d. Phys. I. Band, 2. Teil, 8. Buch, §§ 249, 250); die Frage nach der Existenz dieses Grenzwerts wird bei L. **Boltzmann** nicht berührt (s. u. S. 683).

[2]) Man vgl. zu diesen Definitionen P. **Hertz**, a. a. O. S. 482ff.

[3]) A. **Rosenthal**, Ann. d. Phys. 42. S. 796. 1913. M. **Plancherel**, Ann. d. Phys. 42. S. 1061. 1913.

[4]) A. **Rosenthal**, Ann. d. Phys. 43. S. 894. 1914.

Da demnach eine Verwechslung zwischen ergodischen und quasiergodischen Systemen ausgeschlossen ist, wird in der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber „ergodisch" für den Begriff gesetzt, der bisher als „quasiergodisch" bezeichnet wurde. Ferner soll dieser Begriff in folgender Weise erweitert werden: kommt die überwiegende Mehrzahl („fast alle") der Bahnkurven eines Systems jedem Punkte des Phasenraums beliebig nahe, der mit dem Energieintegral und $f-1$ weiteren zeitlosen Integralen der Bewegungsgleichungen vereinbar ist, so wollen wir das System eine „Ergode $f$ter Stufe" nennen. In dieser Bezeichnungsweise ist also ein System, das man früher als quasiergodisch bezeichnete, eine „Ergode erster Stufe". Wo ein Mißverständnis ausgeschlossen ist, möge auch die Bezeichnung der Stufe wegfallen dürfen.

Führt man nun die Hypothese ein, daß die von Boltzmann betrachteten Systeme (vgl. oben S. 681 bis 682) Ergoden $(n-k)$ter Stufe sind, so existiert der die relative Verweilzeit definierende Grenzwert und (1) stellt die einzige stationäre Zustandsverteilung dar.[2]) Ferner kann man dann die bis dahin allein betrachtete Zeitgesamtheit[3]) durch die „zugehörige virtuelle Gesamtheit" ersetzen — auch dieser Schritt ist schon von Boltzmann ausgeführt —, d. h. man denke sich eine große Zahl unabhängiger Systeme, die alle ebenso gebaut sind, wie das vorgegebene, und die nach dem Gesetz (1) in der Phase verteilt sind. Auch diese virtuelle Gesamtheit befindet sich in statistischem Gleichgewicht und die Formel (1) bedeutet dann nicht mehr die relative Verweilzeit in der Zeitgesamtheit, sondern die relative Häufigkeit der Systeme von der Phase (A) in der virtuellen Gesamtheit. Der größeren Bequemlichkeit halber werden wir im folgenden die den Ergoden zugehörigen virtuellen Gesamtheiten der Vorstellung zugrunde legen und demgemäß von Häufigkeiten sprechen.

---

[1]) E. Artin, Abh. a. d. Math. Sem. d. Hamb. Univ. 3. S. 170. 1924. In dem Artinschen Beispiel sind „fast alle" (im Sinne der Mengenlehre) Bahnkurven quasiergodisch; es dürfte darum vorzuziehen sein, diese Verallgemeinerung in die Definition der quasiergodischen Systeme aufzunehmen.

[2]) Der Beweis dafür ist zwar bisher nur für den Fall $f = 1$ von Rosenthal (a. a. O.) erbracht, aber der Rosenthalsche Beweis läßt sich ohne weiteres auf Ergoden höherer Stufe übertragen.

[3]) Zu den hier benutzten Begriffen „Zeitgesamtheit", „zugehörige virtuelle Gesamtheit", „relative Verweilzeit", „Phasenhäufigkeit" vgl. man P. Hertz, a. a. O.

§ 2. Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale.

Wir wenden uns nunmehr der Betrachtung eines Systems zu, das aus diskreten Massenpunkten besteht. Das ganze System sei in eine starre Hülle eingeschlossen und zwischen den Massenpunkten, sowie bei der Wechselwirkung zwischen ihnen und der Hülle, mögen beliebige konservative Kräfte wirksam sein, die sich aus dem Potential V ableiten.

Wird das ganze System, einschließlich der Hülle, als frei angesehen, so bestehen außer dem Energieintegral die drei Schwerpunkts- und die 3 Flächenintegrale; macht man dann die Annahme, daß das System eine Ergode siebenter Stufe sei, so läßt sich die zugehörige Zustandsverteilung angeben. Diese Aufgabe ist von Maxwell in der bereits erwähnten Abhandlung gelöst.[1]) Für unsere Zwecke, namentlich für die spätere Übertragung der Ergebnisse auf Oszillatoren, ist es aber wesentlich, den Einfluß der Schwerpunktsintegrale gesondert zu untersuchen. Wir sehen darum vorläufig von der Existenz der Flächenintegrale ab und behandeln das System als Ergode vierter Stufe. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung legen wir auch der Hülle nur translative Freiheitsgrade bei und denken sie uns durch irgendwelche Vorrichtungen verhindert, Rotationen auszuführen.

Im folgenden soll die Hülle stets als eine der Massen des Systems angesehen und ihre Lage durch ihre Schwerpunktskoordinaten angegeben werden. Es sollen insgesamt, also einschließlich der Hülle, n Massen $m_i (i = 1, 2, \ldots n)$ vorhanden sein und ihre Koordinaten x_i, y_i, z_i auf ein festes recht-

---

1) J. Cl. Maxwell, Cambr. phil. Trans. XII, 3. S. 561. 1879; Scient. Pap. II, S. 730.

winkliges Koordinatensystem bezogen werden. Die Energie des Systems ist dann durch

$$(2) \qquad E = V + \sum_{1}^{n} {}_i \frac{m_i}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

gegeben. Die Gesamtmasse bezeichnen wir mit M, die Schwerpunktskoordinaten mit X, Y, Z und die Koordinaten der Einzelmassen relativ zum Schwerpunkt mit ξ_i, η_i, ζ_i.

Wir haben nun nach der allgemeinen Vorschrift (1) vier der Geschwindigkeitsdifferentiale durch die Differentiale von E, $\dot{X}$, $\dot{Y}$ und $\dot{Z}$ zu ersetzen. Wir schreiben zunächst $\left(\frac{M}{m_n}\right)^3 d\dot{X}\, d\dot{Y}\, d\dot{Z}$ für $d\dot{x}_n\, d\dot{y}_n\, d\dot{z}_n$; dann führen wir an Stelle von $\dot{x}_i$, $\dot{y}_i$, $\dot{z}$ $(i = 1, 2, \ldots (n-1))$ die relativen Geschwindigkeiten $\dot{\xi}_i$, $\dot{\eta}_i$, $\dot{\zeta}_i$ $(i = 1, 2, \ldots (n-1))$ ein, und schließlich ersetzen wir $d\dot{\xi}_1$ durch dE. Als Häufigkeitsgesetz ergibt sich so für die betrachtete Ergode vierter Stufe, wenn alle konstanten Faktoren in einer Konstante C_1 vereinigt werden

$$(3) \; F(\xi_i, \dot{\eta}_1, \dot{\zeta}_1, \dot{\xi}_2, \ldots \dot{\zeta}_{n-1})\, d\dot{\eta}_1\, d\dot{\zeta}_1 \ldots d\dot{\zeta}_{n-1} = \frac{C_1}{\frac{\partial E}{\partial \dot{\xi}_1}}\, d\dot{\eta}_1\, d\dot{\zeta}_1 \ldots d\dot{\zeta}_{n-1}.$$

Hier, wie überall im folgenden, ist die — als gegeben zu denkende — Konfiguration durch das Argument ξ_i angedeutet, und das Produkt der Koordinatendifferentiale ist auf beiden Seiten der Gleichung unterdrückt. Die Energie E ist noch in den Variablen ξ_i, $\dot{\xi}_1$, $\dot{\eta}_1$, $\ldots \dot{\zeta}_{n-1}$ auszudrücken.

Nun ist

$$(4) \quad E = V + \frac{M}{2}(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \sum_{1}^{n} {}_i \frac{m_i}{2}(\dot{\xi}_i^2 + \dot{\eta}_i^2 + \dot{\zeta}_1^2);$$

wegen der Relationen

$$\sum_{1}^{n} {}_i m_i \dot{\xi}_i = 0, \qquad \sum_{1}^{n} {}_i m_i \dot{\eta}_i = 0, \qquad \sum_{1}^{n} {}_i m_i \dot{\zeta}_i = 0$$

erhält man also

$$(5) \qquad E = V + \frac{M}{2}(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + E'$$

mit der Bedeutung

$$(6) \; E' = \sum_{1}^{n-1} {}_i \frac{m_i}{2}(\dot{\xi}_i^2 + \dot{\eta}_i^2 + \dot{\zeta}_i^2) + \sum_{1}^{n-1} {}_{i,k} \frac{m_i m_k}{2 m_n}(\dot{\xi}_i \dot{\xi}_k + \dot{\eta}_i \dot{\eta}_k + \dot{\zeta}_i \dot{\zeta}_k).$$

Die Größe E' ist als kinetische Energie der inneren Bewegung zu bezeichnen.

Da nach (5) $\frac{\partial E}{\partial \dot{\xi}_1} = \frac{\partial E'}{\partial \dot{\xi}_1}$ ist, zeigt ein Vergleich von (3) mit (1), daß die betrachtete Ergode vierter Stufe von n Massenteilchen gleichbedeutend ist mit einer Ergode erster Stufe von $n-1$ Massenteilchen und der Energie E'. Damit ist aber der weitere Verlauf der Rechnung vorgeschrieben. E' ist eine homogene Funktion zweiten Grades der Geschwindigkeiten $\dot{\xi}_i, \dot{\eta}_i, \dot{\zeta}_i$ $\left(i = 1, 2, \ldots (n-1)\right)$, es sind also Momentoide u_i, v_i, w_i, d. h. lineare Kombinationen der ersteren einzuführen, derart, daß sich E' als Summe von Quadraten in den letzteren darstellt. Die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid ist dann für jede Konfiguration gleich, und der Gleichverteilungssatz bleibt in einem gewissen *formalen* Sinne bestehen. Uns interessiert hier aber nicht die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid, sondern die mittlere Energie der Translationsbewegung der einzelnen Teilchen relativ zum Schwerpunkt, und man ersieht schon aus der eben angestellten Betrachtung, daß für diese der Gleichverteilungssatz nicht mehr gelten kann.

Wir haben also E' in eine Summe von Quadraten umzurechnen. Das geschieht mit Hilfe der folgenden Rekursionsformel, die man nach dem Verfahren der quadratischen Ergänzung gewinnt. Seien vorübergehend x_i irgendwelche Variablen, m_i irgendwelche konstante Faktoren $(i = 1, 2, \ldots n-1)$ und γ_{n-1} eine weitere Konstante, so ist

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_{1}^{n-1}{}_i \frac{m_i}{2} x_i^2 + \frac{1}{2\gamma_{n-1}} \sum_{1}^{n-1}{}_{i,k} m_i m_k x_i x_k = \\ &\qquad = r_{n-1}^2 + \sum_{1}^{n-2}{}_i \frac{m_i}{2} x_i^2 + \frac{1}{2\gamma_{n-2}} \sum_{1}^{n-2}{}_{i,k} m_i m_k x_i x_k \,. \end{aligned}\right.$$

Dabei ist

$$(7\text{a})\quad \left\{\begin{aligned} r_{n-1} = {} & \sqrt{\frac{m_{n-1}}{2}\left(1 + \frac{m_{n-1}}{\gamma_{n-1}}\right)} \cdot x_{n-1} + \\ & + \frac{1}{2\gamma_{n-1}} \frac{\sum_{1}^{n-2}{}_i m_i x_i}{\sqrt{\frac{m_{n-1}}{2}\left(1 + \frac{m_{n-1}}{\gamma_{n-1}}\right)}} \,, \end{aligned}\right.$$

$$\gamma_{n-2} = \gamma_{n-1} + m_{n-1} \tag{7b}$$

gesetzt.

Wendet man diese Formel je $(n-2)$mal zur Reduktion der $\dot{\xi}_i$, $\dot{\eta}_i$ und ζ_i an, so ergibt sich

$$E' = \sum_{1}^{n-1}{}^{i}\left(u_i^2 + v_i^2 + w_i^2\right); \tag{8}$$

dabei gilt

$$u_i = \sqrt{\frac{m_i}{2}\left(1 + \frac{m_i}{\gamma_i}\right)} \cdot \dot{\xi}_i + \frac{1}{2\gamma_i}\,\frac{\sum_{1}^{i-1}{}^{k} m_k \dot{\xi}_k}{\sqrt{\frac{m_i}{2}\left(1 + \frac{m_i}{\gamma_i}\right)}} \tag{9}$$

$$(i = n-1,\ n-2,\ \ldots\ 2,\ 1)$$

mit zwei analogen Gleichungen für v_i, w_i und der Bedeutung

$$\gamma_{n-1} = m_n; \quad \gamma_{i-1} = \gamma_i + m_i. \quad (i = n-1,\ n-2, \ldots 2,\ 1) \tag{10}$$

Insbesondere ist also

$$u_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}}\,\dot{\xi}_1, \qquad v_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}}\,\dot{\eta}_1, \qquad w_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}}\,\dot{\xi}_1, \tag{11}$$

wobei

$$\mu_1 = m_1\left(1 + \frac{m_1}{\gamma_1}\right), \qquad \gamma_1 = \sum_{2}^{n}{}^{i} m_i \tag{12}$$

gesetzt ist. An Stelle von (12) kann man auch schreiben

$$\mu_1 = m_1 \frac{M}{M - m_1}. \tag{12a}$$

Wir haben die Momentoide nicht so bestimmt, daß die Determinante $D = \left|\frac{\partial u_i}{\partial \dot{\xi}_n}\right|$ den Wert 1 annimmt, wie das sonst üblich ist. Daher tritt diese Determinante, die einen konstanten Wert hat, bei der Umrechnung von (3) in die neuen Variablen als Divisor auf. Vereinigt man alle konstanten Faktoren in eine neue Konstante C_2, so nimmt das Verteilungsgesetz die Form an:

$$\left\{\begin{aligned} &F(\dot{\xi}_i, v_1, w_1, \ldots w_{n-1})\,dv_1\,dw_1 \ldots dw_{n-1} = \\ &\qquad = \frac{C_2}{u_1}\,dv_1\,dw_1 \ldots dw_{n-1}, \end{aligned}\right. \tag{13}$$

wo u_1 nach (8) in v_2, w_2, $\ldots w_{n-1}$ ausgedrückt zu denken ist.

In bekannter Weise[1]) erhält man nun, indem man mit dem Index 1 ein beliebiges der Teilchen, oder auch die Hülle, bezeichnet

$$\overline{u_1^2} = \overline{v_1^2} = \overline{w_1^2} = \frac{E'}{3(n-1)}, \tag{14}$$

denn die jetzt betrachtete Ergode (13) ist, wie schon erwähnt, als Ergode erster Stufe mit $n-1$ Teilchen anzusehen. Bezeichnet man den Wert der lebendigen Kraft pro Moment, wenn die innere Energie bei der gegebenen Konfiguration auf alle n Teilchen gleich verteilt würde, mit $\frac{\mathfrak{t}}{2}$, d. h. also

$$\frac{E'}{3n} = \frac{\mathfrak{t}}{2}, \tag{15}$$

so ist die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid nach (14)

$$\overline{u_1^2} = \frac{n}{n-1} \frac{\mathfrak{t}}{2}. \tag{16}$$

Verbinden wir diesen Wert mit den Definitionsgleichungen für u_1 (11) und μ_1 (12a), so finden wir als Endergebnis unserer Rechnung für die mittlere lebendige Kraft jeder Geschwindigkeitskomponente relativ zum Schwerpunkt

$$\overline{\frac{m_1 \dot{\xi}_1^2}{2}} = \frac{n}{n-1} \frac{M - m_1}{M} \frac{\mathfrak{t}}{2}. \tag{17}$$

Aus dieser Gleichung geht nun als prinzipiell wichtigstes Resultat hervor, daß die Gültigkeit des Gleichverteilungstheorems aufhört, wenn man von der Ergode erster Stufe zur Ergode vierter Stufe übergeht. Ist n eine sehr große Zahl und sind alle Einzelmassen gegenüber der Gesamtmasse zu vernachlässigen, so werden die Abweichungen von der Gleichverteilung unmerklich; aber für jede Masse, die einen merklichen Bruchteil der Gesamtmasse ausmacht, sinkt die mittlere lebendige Kraft (relativ zum Schwerpunkt) unter den Äquipartitionswert.

Überwiegt insbesondere eine einzelne Masse — etwa die Hülle — derart, daß sie groß ist gegen die Summe aller übrigen Massen, so nimmt sie an der ungeordneten Bewegung überhaupt nicht teil. Das ist — im Gegensatz zu der bisher

---

1) Man vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II, § 34.

allgemein verbreiteten Auffassung — eine Folgerung, die man durchaus hätte erwarten können. Denn eine solche „große“ Masse nimmt bei dem Zusammenstoß mit einer kleinen Masse höchstens einen verschwindenden Teil von der Bewegungsenergie der letzteren auf; je kleiner nun dieser Bruchteil ist, desto mehr „günstige“ Stöße sind erforderlich, damit die Energie der großen Masse, wenn sie anfangs 0 war, zu endlichen Beträgen anwächst. Unter „günstigen“ Stößen verstehen wir dabei solche, die Energie auf die große Masse übertragen. Es gibt aber auch ungünstige Stöße, nämlich solche, die im Sinne der Gastheorie den günstigen entgegengesetzt verlaufen. Je größer aber die Zahl der erforderlichen günstigen Stöße ist, um so wahrscheinlicher wird es, daß sich die Wirkung der günstigen und ungünstigen Stöße ausgleicht, bevor der Gleichverteilungswert erreicht ist. Dann bildet sich ein wahrer stationärer Zustand aus, in dem keine Gleichverteilung besteht, und die Auffassung, daß sich in hinreichend langen Beobachtungszeiten doch noch Gleichverteilung einstellen könnte, ist fehlerhaft.¹)

---

1) In einer kürzlich erschienenen Notiz hat Hr. R. Becker gegen den Inhalt meiner früheren Arbeit Stellung genommen (Ann. d. Phys. 75. S. 556. 1924). Hr. Becker sieht die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes als erwiesen an; um ihn in den von mir untersuchten Grenzfällen mit der geringen dynamischen Beeinflußbarkeit der Oszillatoren bez. Rotatoren vereinen zu können, greift er ein schon von Rayleigh und Jeans benutztes Argument wieder auf, nämlich die zeitliche Dauer der Einstellung des Gleichgewichts. Hr. Becker behauptet nämlich, daß die Zeitdauer der Einstellung zwar in den von mir behandelten Fällen beliebig ausgedehnt werden kann, daß sich aber in hinreichend langen Zeiten doch wieder der Gleichverteilungswert für die Energie einstellt. — Die Ausführungen im Text beweisen, daß weder die Berufung auf die Allgemeingültigkeit des Gleichverteilungssatzes, noch auf die Langsamkeit der Einstellung des Gleichgewichts zulässig ist. Es handelt sich bei der von mir behaupteten Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes durchaus nicht um eine „Verkennung des Begriffs ‚thermisches Gleichgewicht‘“, wie Hr. Becker behauptet, sondern um neue Gleichgewichte, deren Stationarität auf Grund von Voraussetzungen bewiesen wird, die von den üblichen abweichen. Es heißt also jetzt wählen: zwischen Ergodenhypothese erster Stufe, Stoßzahlansatz und Gleichverteilung auf der einen Seite und Ergodenhypothese höherer Stufe, Paaransatz (man vgl. dazu den Inhalt von § 5) und Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes auf der anderen Seite. — Zu einer weiteren Bemerkung des Hrn. Becker vgl. man die Anmerkung auf S. 707.

Diese Überlegungen werden durch das Resultat unserer Rechnung bestätigt, denn die Aussage (17) beansprucht auf Grund der ausgesprochenen Voraussetzungen die Gültigkeit eines mathematischen Theorems, genau in dem gleichen Maße, in dem das Äquipartitionstheorem für Ergoden erster Stufe gilt. Es ist auch bemerkenswert und einleuchtend, aus welchem Grunde die Möglichkeit der ungleichen Verteilung der kinetischen Energie erst bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zutage tritt. Erst durch das Zusammenwirken des Energieintegrals mit den Schwerpunktsintegralen kommt *dynamisch*, beim einzelnen Stoß, das Ergebnis zustande, daß große Massen von kleinen Massen nur schwer kinetische Energie aufnehmen[1]), und daher kann sich diese Tatsache auch erst bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale *statistisch* auswirken. — Welchen Einfluß die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer großer Massen ausübt, werden wir erst in § 6 untersuchen.

§ 3. Berücksichtigung der Schwerpunkts- und Flächenintegrale nach Maxwell.

Es soll nun noch kurz darauf eingegangen werden, wie die bisherigen Ergebnisse zu erweitern sind, wenn außer den Schwerpunktsintegralen auch noch die Flächenintegrale berücksichtigt, d. h. also das System als Ergode siebenter Stufe behandelt wird. Wie schon erwähnt, können wir uns dabei auf eine Untersuchung von Maxwell[2]) berufen.

Um den Anteil der Bewegung abtrennen zu können, der als innere Bewegung anzusprechen ist, bezieht Maxwell die Koordinaten auf Achsen, die sich mit der Zeit verändern; und zwar wird der Ursprung im Schwerpunkt des Systems angenommen und das Achsenkreuz soll sich in jedem Augenblick mit solchen Winkelgeschwindigkeiten drehen, wie sie dem System als Ganzem zukämen, wenn es plötzlich durch innere Kräfte starr werden würde. Wird ein einzelnes Teilchen m_1 hervorgehoben, so läßt sich die Lage des beweglichen Achsensystems weiter vereinfachen, indem man die z-Achse durch das Teilchen legt und den beiden anderen Achsen auch noch

---

1) Man vgl. hierzu die Betrachtungen in § 7.

2) Vgl. Anm. 1, S. 684.

ausgezeichnete Lagen[1]) in ihrer Ebene gibt. Die Koordinaten von m_1, bezogen auf dieses System, seien x, y, z und die Geschwindigkeitskomponenten der inneren Bewegung, d. h. relativ zu den bewegten Achsen, ξ, η, ζ.

Maxwell spricht nun selbst sein Ergebnis folgendermaßen aus[2]): „... wir sehen, daß das Verteilungsgesetz für die Geschwindigkeiten des Teilchens m_1[3]) dasselbe ist, wie es in einem festgehaltenen Gefäß sein würde, das $n-2$ Teilchen enthält, vorausgesetzt, daß wir für u^2, v^2, w^2 die Größen $(1-b\mu z^2)^{-1}\xi^2$, $(1-a\mu z_2)^{-1}\eta^2$, ζ^2 setzen". Unter u, v, w und der Bewegung in einem festgehaltenen Gefäß versteht Maxwell dabei in unserer Ausdrucksweise die Geschwindigkeitskomponenten in einer Ergode erster Stufe. Der Koeffizient μ ist dieselbe Größe, die wir oben mit μ_1 bezeichnet haben (Gl. 12a), und von den Größen a und b brauchen wir für den vorliegenden Zweck nur so viel zu wissen, daß die Produkte $a\mu z^2$ und $b\mu z^2$ stets gegenüber 1 vernachlässigt werden dürfen, es sei denn, daß $m_1 z^2$ vergleichbar mit den Trägheitsmomenten des gesamten Systems (bezogen auf die beweglichen Achsen) wird.

Hierzu ist nun zunächst zu bemerken, daß Maxwell das Ergebnis seiner eigenen Rechnungen nicht exakt formuliert. Es muß nämlich an Stelle der oben wiedergegebenen Aussage heißen, daß für $m_1 u^2$, $m_1 v^2$, $m_1 w^2$ die Größen $\mu(1-b\mu z^2)^{-1}\xi^2$, $\mu(1-a\mu z^2)^{-1}\eta^2$, ζ^2 zu setzen sind. Das ergibt sich unzweideutig aus der Maxwellschen Gleichung (101)[4]), und auch nur dann ergibt sich Übereinstimmung mit unserem eigenen Resultat. Wird aber die Maxwellsche Aussage in der angegebenen Weise verbessert, so erkennen wir nunmehr in dem symmetrischen Auftreten des Faktors μ bei allen drei Koordinatenrichtungen den Einfluß der Schwerpunktsintegrale, und in den beiden Klammern den Einfluß der Flächenintegrale.

Maxwell selbst diskutiert nur den zweiten Einfluß. Wie wenig er den ersten Punkt hervorgehoben hat, geht am besten daraus hervor, daß Boltzmann in seinem bekannten Referat über die Maxwellsche Arbeit sich an die unrichtige Formulierung hält und daher das Maxwellsche Resultat falsch wiedergibt. Es heißt da[1]: „... dann sind die Mittelwerte der Größen $m_1 \zeta^2$, $m_1 \xi^2/(1 - b \mu z^2)$, $m_1 \eta^2/(1 - a \mu z^2)$ für alle Atome gleich; überhaupt ist das Gesetz, nach welchem diese Größen unter die Atome verteilt sind, dasselbe, nach welchem im früheren Falle $m_1 u^2$, $m_1 v^2$, $m_1 w^2$ verteilt waren.“

---

[1]) Sie sollen nämlich mit den Hauptachsen der Ellipse zusammenfallen, in der das Trägheitsellipsoid von der x, y-Ebene geschnitten wird.

[2]) a. a. O., S. 737.

[3]) Bei Maxwell heißt das ausgezeichnete Teilchen m_n; die Zahl der Teilchen ist bei Maxwell wie bei uns n.

[4]) a. a. O., S. 737; im letzten Gliede muß es ζ^2 statt z^2 heißen.

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung entnehmen wir den Maxwellschen Rechnungen das prinzipielle Ergebnis, daß durch Berücksichtigung der Flächenintegrale weitere Abweichungen vom Gleichverteilungssatz eingeführt werden. Sie liegen im gleichen Sinne, wie die von den Schwerpunktsinvarianten herrührenden, d. h. sie werden erst merklich für Einzelmassen, die mit der Systemmasse vergleichbar sind, und drücken dann die mittlere lebendige Kraft der ungeordneten Bewegung unter den Gleichverteilungswert herab. Im Gegensatz zu den von den Schwerpunktsintegralen herrührenden Abweichungen hängen sie von der relativen Lage des betrachteten Teilchens gegen den Schwerpunkt und von der betrachteten Richtung ab.

Maxwell behandelt sämtliche Einzelmassen als Massenpunkte von drei Freiheitsgraden; der volle Einfluß der Flächenintegrale kann sich erst geltend machen, wenn man die Einzelmassen, oder doch einige von ihnen, als starre Körper von sechs Freiheitsgraden einführt. Die Vermutung dürfte gerechtfertigt sein, daß auch die ungeordnete Rotationsbewegung der einzelnen Massen unter den Normalwert sinkt, wenn ihre Trägheitsmomente mit denen des Gesamtsystems vergleichbar werden.[2] Erst bei einer so geführten Rechnung würde sich der Einfluß der starren Hülle in völlig befriedigender Weise übersehen lassen. Im folgenden wollen wir wieder zur alleinigen Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zurückkehren.

---

[1] L. Boltzmann, Wied. Ann. Beiblätter 5. S. 403 bis 417. 1881 und Phil. Mag. (5) 14. S. 299 bis 313. 1882. Abhandl. II. S. 582. Wir haben unsere Bezeichnungen eingeführt und ein offenbares Versehen (Vertauschung von a und b) verbessert.

[2] Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß die hier vermuteten Abweichungen nichts mit den A. § 2 untersuchten Unterschreitungen des Gleichverteilungswertes zu tun haben, die gerade bei kleinen Trägheitsmomenten dann auftreten, wenn die Stoßdauer mit der Umlaufsfrequenz vergleichbar wird.

§ 4. Die kanonische Gesamtheit vierter Stufe.

Unter dem Einfluß von Gibbs ist in neuerer Zeit die kanonische Gesamtheit wegen ihrer rechnerischen Einfachheit vielfach vor der mikrokanonischen bevorzugt werden, obgleich erstere erst dann einen Rückschluß auf das Verhalten eines einzelnen Systems gestattet, wenn man sie als Approximation für eine mikrokanonische Gesamtheit ansieht und letztere vermöge der Ergodenhypothese einer Ergode erster Stufe zugeordnet sein läßt. In ähnlicher Weise kann man nun auch die von uns untersuchte Ergode vierter Stufe, oder genauer gesprochen: die ihr zugehörige virtuelle Gesamtheit, in eine der kanonischen ähnliche Gesamtheit einbetten, die wir als kanonische Gesamtheit vierter Stufe bezeichnen wollen, indem wir auch bei solchen Gesamtheiten die Stufe durch die Zahl der benutzten Invarianten festlegen.

Fügt man im Exponenten des klassischen Ausdrucks für die kanonische Gesamtheit die Schwerpunktsintegrale in linearer Form hinzu, so wird dadurch die mittlere Geschwindigkeit der Systeme von Null verschieden, d. h. die Gesamtheit stellt dann nicht mehr im Mittel ruhende Systeme dar; die mittlere Schwankung der Schwerpunktsgeschwindigkeit um den Mittelwert bleibt aber davon unberührt. Will man aber gerade diese Schwankung von dem Gleichverteilungswert freimachen, so muß man die Schwerpunktsintegrale quadratisch einführen. So gelangt man zu dem im folgenden gegebenen Ansatz, der natürlich die Bedingung der Stationarität erfüllt.

Die Gesamtheit bestehe aus Systemen von je n Massenpunkten. Die Energie sei also wieder durch (2) gegeben; dazu kommen die Schwerpunktsinvarianten

$$I_x = M\dot{X} = \sum_{n}^{1}{}_{i}\, m_i\, \dot{x}_i\,, \quad \cdots \tag{18}$$

Hier und im ganzen weiteren Verlauf der Untersuchung soll durch zwei Punkte angedeutet werden, daß zwei den geschriebenen gleiche Glieder oder Gleichungen hinzuzufügen sind, die aus jenen entstehen, indem man die x-Koordinate durch die y- und z-Koordinate ersetzt.

Wir wollen die Gesamtheit als kanonische Gesamtheit vierter Stufe bezeichnen, wenn die Systeme nach dem Häufigkeitsgesetz

$$f(x_1, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \ldots \dot{z}_n) = C_3 \, e^{-\alpha' E - \beta_x I_x - \ldots - \delta_x I_x - \ldots} \tag{19}$$

in der Phase verteilt sind. Hier sind unter $C_3, \alpha', \beta_x, \ldots \delta_x, \ldots$ Konstanten zu verstehen, und das Produkt der $6\,n$-Differentiale ist auf beiden Seiten der Gleichung (19) unterdrückt.

Zur weiteren Untersuchung dieser Gesamtheit verfahren wir genau so wie oben (S. 685ff.). Wir ersetzen zuerst $x_1, \ldots z_{n-1}, x_n \ldots$ durch $\xi_1, \ldots \zeta_{n-1}, X, \ldots$ und dann $\dot{\xi}_1 \ldots \dot{\zeta}_{n-1}$ durch $u_1, \ldots w_{n-1}$; so erhalten wir aus Gleichung (19)

$$f(\xi_1, u_1, \ldots w_{n-1}, \dot{X}, \ldots) = C_4 \, e^{-\alpha' V - \alpha' \frac{M}{2}(\dot{X}^2 + \ldots) - \beta_x I_x^2 - \ldots - \delta_x I_x - \ldots - \alpha' E'}, \tag{20}$$

wo E' die Bedeutung (8) hat.

Aus dieser Umformung geht nun hervor, daß für jedes Momentoid der quadraticche Mittelwert

$$\overline{u_1^2} = \frac{1}{2\alpha'} = \frac{E'}{3(n-1)} \tag{21}$$

besteht, in Übereinstimmung mit Gleichung (14). Es muß also die hier benutzte Konstante α' mit dem früher eingeführten t durch die Beziehung

$$\frac{1}{\alpha'} = \frac{n}{n-1}\,\mathrm{t} \tag{22}$$

verbunden werden, dann gilt auch die Gleichung (17) für die kanonische Gesamtheit vierter Stufe.

Andererseits erhält man für die mittlere Schwerpunktsgeschwindigkeit und für das mittlere Quadrat der Schwankung der Schwerpunktsgeschwindigkeit aus Gleichung (20)

$$\overline{\dot{X}} = -\frac{\delta_x}{\alpha' + 2\beta_x M}, \ldots, \tag{23}$$

$$\frac{M}{2}\overline{(\dot{X} - \overline{\dot{X}})^2} = \frac{1}{2\alpha'} \; \frac{\alpha'}{\alpha' + 2\beta_x M}, \quad \ldots \tag{23a}$$

Diese Schwankung kann demnach durch Vergrößerung von $\beta_x, \ldots$ beliebig heruntergedrückt und so die kanonische

Verteilung vierter Stufe noch weiter der Verteilung (3) angenähert werden.[1]

§ 5. Der Paaransatz.

Wir wollen nunmehr den Zusammenhang der Ergode vierter Stufe mit dem „Paaransatz“ untersuchen. Wir fragen dafür danach, welche relative Häufigkeit auf Grund des Verteilungsgesetzes (3) solchen Zuständen zukommt, in denen zwei Geschwindigkeiten ξ_1 und ξ_2 vorgeschriebene Werte haben bei beliebigen Werten der übrigen Geschwindigkeiten und gegebener Konfiguration.

Zur Beantwortung dieser Frage ersetzen wir erst in (13) u_1 durch u_{n-1} und führen in dem so gewonnenen Ausdruck

$$(24)\quad \begin{cases} F(\xi_i, u_1, v_1, \ldots w_{n-2}, v_{n-1}, w_{n-1})\, du_1\, dv_1 \ldots dw_{n-2}\, dv_{n-1}\, dw_{n-1} \\ \qquad = \dfrac{C_2}{u_{n-1}}\, du_1\, dv_1 \ldots dw_{n-2}\, dv_{n-1}\, dw_{n-1} \end{cases}$$

die $3n-6$ Integrationen nach allen Momentoiden außer u_1 und u_2 aus. Das liefert für die Verteilung der beiden letzteren bei gegebener Konfiguration nach bekannten Methoden[2]

$$(25)\quad \begin{cases} f(\xi_i, u_1, u_2)\, du_1\, du_2 \\ \quad = \dfrac{\Gamma\left(\frac{3n-3}{2}\right)}{\left(\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right)^2 \Gamma\left(\frac{3n-5}{2}\right)} \dfrac{(E' - u_1^2 - u_2^2)^{\frac{3n-7}{2}}}{E'^{\frac{3n-5}{2}}}\, du_1\, du_2 . \end{cases}$$

Dabei ist die Konstante C_2 so bestimmt, daß sich nach Ausführung der beiden letzten Integrationen nach du_1 und du_2 der Wert 1 ergibt. Ersetzt man E' nach (15) durch $3n\mathrm{t}/2$ und sieht man n als große Zahl an, so erhält man aus (25) die Näherungsformel

$$(26)\quad f(\xi_i, u_1, u_2)\, du_1\, du_2 = \frac{1}{\pi \mathrm{t}}\, e^{-\frac{u_1^2 + u_2^2}{\mathrm{t}}}\, du_1\, du_2 .$$

---

[1] Man braucht nicht notwendigerweise von dem Ansatz (19) auszugehen; man kann auch die übliche kanonische Verteilung (erster Stufe) zugrunde legen. Dafür hat man nur in (19) und (20) die Konstanten $\beta_x, \ldots$ und $\delta_x, \ldots$ gleich Null zu setzen; aber der im Text gewählte Weg scheint dem Verfasser besser dem in dieser Arbeit verfolgten Gedanken zu entsprechen.

[2] L. Boltzmann, a. a. O., § 34.

Diese Verteilungsfunktion hängt über t und E' noch von der vorgegebenen Konfiguration ab; wendet man sie aber — was wir im folgenden tun wollen — auf das Modell eines verdünnten Gases an, so kann die potentielle Energie vernachlässigt werden und (26) gilt dann unabhängig von der Konfiguration. Zugleich darf man t durch kT ersetzen, wo k die **Boltzmann**sche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet.

Nun führen wir zum Schluß für u_1 und u_2 nach (9) wieder $\dot{\xi}_1$ und $\dot{\xi}_2$ ein und erhalten so die gesuchte relative Häufigkeit

$$(27)\quad \left\{ \begin{aligned} & f(\dot{\xi}_1, \dot{\xi}_2)\, d\dot{\xi}_1\, d\dot{\xi}_2 \\ & \qquad = A_{12}\, e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{m_1}{2}\dot{\xi}_1^2 + \frac{m_2}{2}\dot{\xi}_2^2 + \frac{1}{2\gamma_2}(m_1\dot{\xi}_1 + m_2\dot{\xi}_2)^2\right)}\, d\dot{\xi}_1\, d\dot{\xi}_2\,, \end{aligned} \right.$$

wo A_{12} eine neue Konstante ist und γ_2 die Bedeutung

$$(27\text{a})\qquad \gamma_2 = m_3 + m_4 + \dots + m_n$$

hat.

Damit haben wir den Paaransatz wiedergewonnen, wie wir ihn in der früheren Arbeit für den jetzt betrachteten Fall — damals allerdings unter Beschränkung auf lineare Bewegungen — aufgestellt haben [A. S. 651, Formel (75)], und die dort daran angeknüpften Bemerkungen erweisen sich von dem jetzigen allgemeineren Standpunkt aus als durchaus zutreffend. Man kann das Ergebnis der Untersuchung dahin zusammenfassen, daß der Paaransatz (27) zur Ergode vierter Stufe in dem gleichen Verhältnis steht wie die **Maxwell**sche Verteilung zur Ergode erster Stufe. Natürlich ist der Paaransatz (27) nur ein angenäherter Ausdruck der ergodischen Verteilung vierter Stufe, aber er vermag sie vollständig zu ersetzen, soweit nur binäre Stöße berücksichtigt werden und daher nur Paarhäufigkeiten bekannt zu sein brauchen. Wollte man die gleichzeitige Wechselwirkung von drei oder mehr Massenteilchen berücksichtigen, so wäre nach unseren Voraussetzungen die Ergode vierter Stufe immer noch die einzige stationäre Verteilung, aber der Paaransatz wäre nicht mehr ihr adäquater Ausdruck.

Andererseits zeigt sich, daß der viel diskutierte Stoßzahlansatz nicht im Einklang mit den Gesetzen der Ergode vierter Stufe ist; er erweist sich als an die Ergodenhypothese erster Stufe gebunden. Bei der Ergode vierter Stufe ist das Auftreten einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente nicht mehr als unabhängiges Ereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzusehen. Schon der Schwerpunktssatz bewirkt zwischen je 2 Geschwindigkeitskomponenten gleicher oder entgegengesetzter Richtung eine gewisse Wahrscheinlichkeitskoppelung, die durch den Koeffizienten $1/2\gamma_2$ gemessen wird.¹)

In diesen Ausführungen liegt auch die Begründung für die Tatsache, daß wir beim Gasmodell in der Formel (27) zu einem von dem Maxwellschen prinzipiell abweichenden Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gelangen konnten, obgleich doch die Eindeutigkeit des letzteren durch das H-Theorem gewährleistet scheint. Der Beweis des H-Theorems beruht auf dem Stoßzahlansatz, der nach dem soeben Gesagten mit der Ergode vierter Stufe unvereinbar ist.

Ebenso scheint es auf den ersten Blick verwunderlich, daß wir bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zu Abweichungen von der Gleichverteilung gelangt sind, während Boltzmann auch unter Berücksichtigung der Schwerpunktsinvarianten beweist, daß die Maxwellsche Verteilung relativ zur mittleren Geschwindigkeit, und damit der Gleichverteilungssatz für die innere Bewegung gilt.²) Hier liegt offenbar ein Widerspruch in den Voraussetzungen der Rechnung bei Boltzmann vor: Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale und Stoßzahlansatz schließen einander aus. Das zeigt sich am besten in einer logischen Härte, die dem Boltzmannschen Resultat anhaftet; obgleich nämlich für jeden einzelnen Stoß die Gültigkeit des Schwerpunktssatzes berücksichtigt ist, genügt das Gas als Ganzes nicht dem Schwerpunktssatz. Der Schwerpunkt führt Schwankungen um seine mittlere Geschwindigkeit aus, deren Energie den Gleichverteilungswert hat.³)

Aus diesen Gründen scheint uns die einzige logisch befriedigende Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale in

---

1) Zwischen der x-Komponente der Geschwindigkeit eines Teilchens und der y- oder z-Komponente der Geschwindigkeit irgendeines anderen Teilchens besteht nach (24), wie man auf dem gleichen Wege zeigen kann, keine Koppelung.

2) L. Boltzmann, Vorl. üb. Gastheorie I. S. 128ff.

3) Diese Tatsache folgt aus den Boltzmannschen Formeln (154) und (155).

dem — übrigens von **Boltzmann** selbst angegebenen — Verfahren zu bestehen, das **Maxwell** angewendet hat und dessen wir uns hier bedient haben.

Wir kehren nunmehr zum Paaransatz (27) zurück, der — wie noch erwähnt werden mag — auch aus dem Verteilungsgesetz der kanonischen Gesamtheit vierter Stufe (19) gewonnen werden kann. Die Ableitung des Paaransatzes aus einer Ergodenhypothese rechtfertigt nicht nur unsere früheren Ansätze, sondern ergänzt sie auch. Zunächst wird die statistische Bedeutung, in der der Paaransatz zu verstehen ist, verschärft. In der früheren Arbeit bezeichneten wir im Anschluß an **Boltzmann**[1]) mit Ansätzen von der Form (27) die „Zahl der Paare“ von Atomen, die sich in gegebener Phase befinden. Diese Ausdrucksweise muß als nicht genügeud scharf bezeichnet werden. Ansätze von der Form (27) sind vielmehr in derjenigen doppelten Bedeutung zu verstehen, die wir ihnen in der vorliegenden Arbeit beigelegt haben: entweder als relative Verweilzeit in der Zeitgesamtheit, oder als relative Häufigkeit in der zugehörigen virtuellen Gesamtheit, und zwar solcher Zustände, in denen 2 Geschwindigkeiten gegebene Werte haben bei beliebigen Werten der anderen Geschwindigkeiten und vorgeschriebener Konfiguration. Aus dieser strengeren Formulierung geht aber nun wieder folgendes hervor: Greift man in irgendeinem Zeitpunkt sehr viele Paare von Atomen aus einem System heraus, so gilt unter ihnen die durch (27) gegebene Geschwindigkeitsverteilung.[2]) In diesem Sinne darf man also auch von der „Zahl von Paaren“, oder genauer: von der „relativen Häufigkeit von Paaren“ mit gegebener Geschwindigkeitsphase sprechen.

Dabei ist noch auf folgenden Umstand hinzuweisen. Der Paaransatz (27) wurde hier als Approximation aus der stationären ergodischen Verteilung vierter Stufe gewonnen; umgekehrt kann man aus dem Paaransatz (27) nach dem **Kirchhoff-Boltzmann**schen Verfahren die Stationarität der durch ihn dargestellten Zustandsverteilung beweisen, wenn man

---

1) L. **Boltzmann**, Vorles. üb. Gastheorie II. § 89, 40.

2) Dabei wird ein Paar als Teilsystem aufgefaßt und die Äquivalenz zwischen Raum- und Zeitgesamtheit benutzt. Man vgl. P. **Hertz**, a. a. O., S. 455, 514, 542.

sich auf die Berücksichtigung binärer Stöße beschränkt. Davon wurde in der früheren Arbeit Gebrauch gemacht; dann erscheint aber der spezielle Ansatz (27) als durchaus willkürlich und nur für das Gleichgewicht hinreichend, während er hier eine notwendige Folge der gemachten Voraussetzungen darstellt.

Damit hängt der Umstand zusammen, daß der Koppelungsfaktor, der in der früheren Arbeit unbestimmt blieb, jetzt durch (27a) festgelegt ist. Die dort ausgesprochene Vermutung, daß $(m_1 + m_2)/\gamma_2 \ll 1$ sei[1], ist stets erfüllt, wenn weder m_1 noch m_2 mit der Gesamtmasse des Systems vergleichbar ist. Nachdem aber nunmehr der Zusammenhang des Koppelungsfaktors mit den Schwerpunktsintegralen erkannt ist, kann man ihn auch mit Hilfe des Paaransatzes allein bestimmen, und zwar aus der Forderung, daß die mittlere Schwankung der Schwerpunktsgeschwindigkeit verschwinden soll.

Wir wollen die Rechnung nur für den Fall durchführen, daß das Gas als Ganzes ruht und nur aus 2 Atomsorten besteht. Wir nehmen also an, es seien n_1 Teilchen m_1 und n_2 Teilchen m_2 vorhanden ($n_1 m_1 + n_2 m_2 = M$); von der Berücksichtigung der Hülle muß abgesehen werden. Dann ist je ein Paaransatz für die Indexpaare 11, 12 und 22 aufzustellen. Wir schreiben demgemäß

$$(28)\quad f_{ik}\, d\omega_{ik} = A_{ik}\, e^{-\alpha E_{ik} - \beta^x_{ik} J^x_{ik} - \cdots}\, d\omega_{ik}, \qquad \left\{ \begin{aligned} & i,\ k = 1,\ 2, \\ & A_{ik} = A_{ki}, \\ & \beta^x_{ik} = \beta^x_{ki}, \cdot\cdot \end{aligned} \right.$$

mit den Bedeutungen

$$(29)\quad \left\{ \begin{aligned} E_{ik} &= \frac{m_i}{2}(\dot{x}_i^2 + \cdot\cdot) + \frac{m_k}{2}(\dot{x}_k'^2 + \cdot\cdot), \\ I^x_{ik} &= m_i^2 \dot{x}_i^2 + 2 m_i m_k \dot{x}_i \dot{x}_k' + m_k'^2 \dot{x}_k^2, \cdot\cdot \\ d\omega_{ik} &= d\dot{x} \cdot\cdot d\dot{x}_k' \cdot\cdot \end{aligned} \right.$$

Die 12 Konstanten A_{ik}, β^x_{ik}, $\cdot\cdot$ sind nicht unabhängig voneinander. Die Verteilung der Geschwindigkeiten $\dot{x}_i$, $\cdot\cdot$ allein kann man durch Integration von f_{ik} nach $d\dot{x}_k' \cdot\cdot$, oder durch Integration von f_{ii} nach $d\dot{x}_i' \cdot\cdot$ gewinnen; die so entstehenden je 2 Verteilungsfunktionen — es sind **Maxwell**sche

---

[1] Ann. d. Phys. 74. S. 653. 1924. Formel (79); α in dieser Formel ist nach A., Formel (85) gleichbedeutend mit $1/kT$, und $2\beta'/\alpha$ ist durch das hier benutzte $1/\gamma_2$ zu ersetzen [A. Formel (75)].

Verteilungen — müssen identisch sein. Das liefert die 8 Bedingungen

$$(30)\quad \left.\begin{aligned} A_{ii} &= A_{ik}\sqrt{\frac{m_i^3\left(1+\frac{2\beta_{ii}^x}{\alpha}\right)\cdot\cdot}{m_k^3\left(1+\frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha}\right)\cdot\cdot}}\,, \\ \beta_{ii}^x &= \frac{\beta_{ik}^x}{1+\frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha}(m_k-m_i)}\,, \cdot\cdot \end{aligned}\right\}\quad i,\ k = 1,\ 2,\quad i \neq k$$

so daß die 4 Konstanten mit dem Indexpaar 12 unabhängig bleiben.

Aus dem Ansatz (28) ergeben sich die Mittelwerte

$$(31)\quad \overline{\frac{m_i}{2}\dot{x}_i^2} = \frac{1}{2\alpha}\,\frac{1+\frac{2\beta_{ik}^x}{2}m_k}{1+\frac{2\beta_{ik}^x}{2}(m_i+m_k)}\,,\ \cdot\cdot\quad i,\ k = 1,\ 2;\quad i \neq k$$

$$(32)\quad \overline{m_i m_k \dot{x}_i \dot{x}_k'} = -\frac{1}{\alpha}\,\frac{\frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha}m_i m_k}{1+\frac{2\beta_{ik}^x}{2}(m_i+m_k)}\,,\ \cdot\cdot\quad i,\ k = 1,\ 2,$$

mit deren Hilfe sich nun die Schwankungsquadrate der Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunkts berechnen lassen. Es ist nämlich

$$(33)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{(M\dot{X})^2} = n_1\overline{m_1^2\dot{x}_1^2} + n_1(n_1-1)\overline{m_1^2\dot{x}_1\dot{x}_1'} + n_2\overline{m_2^2\dot{x}_2^2} \\ + n_2(n_2-1)\overline{m_2^2\dot{x}_2\dot{x}_2'} + 2n_1 n_2\overline{m_1 m_2\dot{x}_1\dot{x}_2'}\,,\ \cdot\cdot \end{aligned}\right.$$

und verlangt man, daß diese Ausdrücke verschwinden sollen, so ergibt sich daraus

$$(34)\quad \frac{2\beta_{12}^x}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^y}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^z}{\alpha} = \frac{1}{M-m_1-m_2}\,.$$

Der so gefundene Wert des Koppelungsfaktors ist in Übereinstimmung mit demjenigen, der sich aus (27) und (27a) ergibt, wenn man noch

$$(35)\quad \frac{1}{\alpha} = kT$$

setzt, wie es auch durch (31) nahegelegt wird.

Mit den Werten (34), (35) erhält man aus (31)

$$\frac{\overline{m_i \dot{x}_i^2}}{2} = \frac{k\,T}{2}\,\frac{M - m_i}{M}, \cdot \cdot, \qquad i = 1,\ 2 \tag{36}$$

und ebenso aus (27), (27a) unter den dortigen allgemeineren Bedingungen

$$\frac{\overline{m_1 \dot{\xi}_1^2}}{2} = \frac{k\,T}{2}\,\frac{M - m_1}{M}, \tag{36a}$$

wo nun der Index 1 für jeden anderen Index steht, und analoge Gleichungen für die y- und z-Komponente der Relativgeschwindigkeit gegen den Schwerpunkt abgeleitet werden können. Die Formeln (36) und (36a) sind in Übereinstimmung mit der streng gültigen Formel (17), wenn man 1 neben n vernachlässigt, wie es bereits bei Ableitung von (27) geschehen ist.

§ 6. Anwesenheit mehrerer „großer“ Massen.

Bisher haben wir den Paaransatz als Approximation für die Ergode vierter Stufe angesehen; es gibt aber auch Fälle, in denen der Paaransatz weiter führt als die Ergodenhypothese. Ein solcher Fall liegt vor, wenn mehrere „große“ Massen, die nicht miteinander in unmittelbare Wechselwirkung treten können, mit sehr vielen kleinen Massen zusammen ein System bilden. Wir betrachten also wieder ein ruhendes System aus n_1 Massenpunkten m_1 und n_2 Massenpunkten m_2 ($n_2 \gg 1$); die m_1 seien „große“ Massen in dem Sinne, daß

$$m_1 \gg n_2\, m_2 \tag{37}$$

sein soll. Behandelt man ein solches System als Ergode vierter Stufe, so erhält man aus (17) unter Vernachlässigung von 1 neben n_2 und $n_2\, m_2$ neben m_1

$$\frac{\overline{m_1 \dot{\xi}_1^2}}{2} = \frac{n_1 - 1}{n_1} \cdot \frac{t}{2}, \cdot \cdot \tag{38}$$

Während also *eine* große Masse gar nicht an der ungeordneten Bewegung teilnimmt, würde bei Anwesenheit von zwei großen Massen jede bereits den halben Gleichverteilungswert an kinetischer Energie aufnehmen usw. Dieses merkwürdige Resultat kann man wohl noch verständlich finden, wenn die großen Massen miteinander in Wechselwirkung treten können. Die bei der Ergode vierter Stufe zutage tretenden Abweichungen von der Gleichverteilung beruhen auf der dynamischen Tatsache, daß zwei sehr ungleiche Massen bei ihrer Wechselwirkung nur relativ geringe Energiemengen austauschen; dieser Grund fällt bei der Wechselwirkung großer Massen fort, und wenn auch zwei große Massen, die mit sehr vielen kleinen Massen zusammen in eine feste Hülle eingeschlossen sind¹), nur relativ selten in direkte Wechselwirkung treten, so ist es doch denkbar, daß in sehr langen Zeiten ein anderer Gleichgewichtszustand erreicht wird, als wenn nur eine große Masse vorhanden wäre. Völlig unzulässig ist diese Folgerung aber, wenn die dynamische Beschaffenheit des Systems so ist, daß die großen Massen nicht — auch nicht in noch so langen Zeiten — miteinander in direkte Wechselwirkung treten können.²) Dann muß sich jede der einzelnen Massen angenähert so mit den kleinen Massen ins Gleichgewicht setzen, als ob die anderen gar nicht vorhanden wären.

Wenn nun das Ergebnis der Rechnung dieser logischen Forderung widerspricht, so müssen in den Voraussetzungen noch widerspruchsvolle Elemente enthalten sein. In der Tat: wir haben aus der Ergodenhypothese vierter Stufe die Folgerung gezogen, daß zwischen den Geschwindigkeitskomponenten je zweier Massen eine Wahrscheinlichkeitskoppelung besteht [Formel (27)]; das Auftreten einer bestimmten Geschwindigkeitsphase bei der einen, und einer anderen Phase bei der anderen Masse sind nicht unabhängige Ereignisse im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie sie es sein müßten, wenn sie in dem von uns gebrauchten Sinne dynamisch unabhängig wären. Mit anderen Worten: die Ergodenhypothese impliziert Wechselwirkungen zwischen je 2 Massen und ist also jedenfalls dort aufzugeben, wo die Existenz voneinander unabhängiger Massen dynamisch zu den Voraussetzungen des Systems gehört. Wir sind auf diesen Punkt so ausführlich eingegangen, weil wir glauben, an diesem Beispiel zeigen zu können, wie unter Umständen die *spezielle* Beschaffenheit eines dynamischen

---

1) Die Hülle soll also hier nicht zu den großen Massen zählen.

2) Damit ist gemeint, daß sie sich auch nicht so nahe kommen dürfen, daß die Bewegungsphase der einen von der Bewegungsphase der anderen abhängt.

Systems bei Aufstellung seiner statistischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden muß.

Wie ist nun die Zustandsverteilung unseres Modells abzuändern, wenn die n_1 großen Massen als voneinander unabhängig angesehen werden? — Wir sind nicht in der Lage, die Ergode höherer Stufe anzugeben, die dann die notwendige und hinreichende Bedingung für Stationarität des Zustands darstellen würde und können auch nicht entscheiden, ob es eine solche Ergode gibt. Wir sind aber mit Hilfe des Paaransatzes imstande, eine stationäre Verteilung anzugeben, die der oben gestellten Forderung genügt, daß sich jede große Masse angenähert so mit den kleinen Massen ins Gleichgewicht setzt, als ob die anderen großen Massen nicht vorhanden wären. Wir brauchen dafür nur in dem Ansatz des vorigen Paragraphen (28) denjenigen Paaransatz zu unterdrücken, der sich auf 2 Massen m_1 bezieht, d. h. die Funktion $f_{11}\,d\omega_{11}$. Damit ist die statistische Unabhängigkeit der großen Massen voneinander wieder hergestellt, während ihr statistisches Gleichgewicht mit den kleinen Massen durch die Funktion $f_{12}\,d\omega_{12}$ gewährleistet ist.

Diese Abänderung äußert sich darin, daß nunmehr $\overline{m_1{}^2 \dot{x}_1 \dot{x}_1'}$ verschwindet, denn für die großen Massen berechnet sich die Paarhäufigkeit aus dem Maxwellschen Gesetz, das man aus $f_{12}\,d\omega_{12}$ durch Integration nach $d\dot{x}_2' \cdot \cdot$ erhält.

Bestimmt man nun wieder den Kopelungsfaktor aus der Forderung, daß die Schwankungen der Schwerpunktsgeschwindigkeit verschwinden sollen, so erhält man an Stelle von (34)

$$(39) \qquad \frac{2\beta^x_{12}}{\alpha} = \frac{2\beta^y_{12}}{\alpha} = \frac{2\beta^z_{12}}{\alpha} = \frac{1}{(n_2-1)\,m_2 + n_2\,m_2\,\frac{(n_1-1)\,m_1}{M}}\,.$$

Daraus ergibt sich dann die zu (36) analoge Formel

$$(40) \qquad \frac{\overline{m_i\,\dot{x}_i^2}}{2} = \frac{kT}{2} \cdot \frac{M^* - m_i}{M^*}\,, \quad \cdot \cdot \qquad i = 1,\ 2,$$

wo die fiktive Masse

$$(41) \qquad M^* = n_2\,m_2\left(1 + \frac{(n_1-1)\,m_1}{M}\right) + m_1$$

an die Stelle der Gesamtmasse getreten ist. Aus (40) geht hervor, daß die Massen m_2 (falls $n_2 > 1$ ist) stets den Äquipartitionswert der mittleren lebendigen Kraft annehmen, während die kinetische Energie jeder einzelnen der Massen m_1 unter den Normalwert heruntersinkt, wenn m_1 mit $n_2 m_2$ vergleichbar wird, und verschwindet, wenn die Bedingung (37) erfüllt ist.

§ 7. Asymptotische Invarianten.

In den meisten Fällen wird die Aufstellung von Bewegungsinvarianten, die für die betrachteten Systeme charakteristisch sind, an rechnerischen Schwierigkeiten scheitern. Häufiger wird es möglich sein, Funktionen der Koordinaten und Momente zu finden, die bei der Bewegung einen konstanten Grenzwert haben, wenn ein oder mehrere Parameter des Systems gewisse ausgezeichnete Werte annehmen; wir wollen solche Funktionen „asymptotische Invarianten“ nennen. Solche Fälle liegen z. B. vor, wenn man ein aus zwei Arten von Molekülen bestehendes, verdünntes Gas betrachtet, von denen die einen als Massenpunkte, die anderen als bedingt periodische Systeme aufgefaßt werden dürfen. Erfolgen die Stöße dann unter solchen Bedingungen, daß die Stoßdauer groß ist gegen jede einzelne innere Schwingungsdauer, so kann man den Stoß als adiabatische Beeinflussung ansehen und die Phasenintegrale[1]) sind also dann für den genannten Grenzfall asymptotische Invarianten. Zu dieser Klasse gehören die beiden *A* § 1 und § 2 untersuchten Fälle.

Wir wollen an dem Beispiel der Schwerpunktsintegrale, deren Einfluß durch die vorhergehenden Untersuchungen völlig geklärt ist, zeigen, daß man unter Benutzung asymptotischer Invarianten zu Verteilungsfunktionen gelangen kann, die für den betrachteten Grenzfall zu Recht bestehen.

Wir betrachten wieder ein ruhendes Gas, das aus n_1 großen Massen m_1 und n_2 Massen m_2 besteht. Wir zeigen zunächst, daß bei dem einzelnen Stoß zwischen zwei ungleichen Atomen die Energie eines jeden Atoms asymptotische Invariante ist, wenn $\varepsilon = m_2/m_1$ eine sehr kleine Zahl ist. Addiert man nämlich die drei Ausdrücke $I^x_{12}, \ldots$ der Gleichung (29) und dividiert dann durch $2\,m_1$, so findet man

$$I_1 = \frac{m_1}{2}(\dot{x}_1{}^2 + \cdots) + [\varepsilon]\,, \tag{42}$$

---

[1]) J. M. Burgers, Ann. d. Phys. 52. S. 195. 1917.

wo das Symbol $[\varepsilon]$ einen Ausdruck von der Größenordnung ε bedeuten soll.

Betrachten wir nunmehr das ganze System, so ist also auch

(43) $$I = \sum_{1}^{n_1} \frac{m_1}{2} (\dot{x}_i^2 + \cdot\cdot) + [\varepsilon]$$

eine asymptotische Invariante.

Nach dem in dieser Arbeit verfolgten Gedankengange wäre nun das Gasmodell als Ergode zweiter Stufe zu behandeln, bei der außer der Gesamtenergie

(44) $$E = \sum_{1}^{n_1} \frac{m_1}{2} (\dot{x}_i^2 + \cdot\cdot) + \sum_{1}^{n_2} \frac{m_2}{2} (\dot{x}_k^2 + \cdot\cdot)$$

auch der Ausdruck I als invariant behandelt wird.

Sehr viel einfacher kommt man zum Ziel, wenn man statt dessen eine kanonische Gesamtheit zweiter Stufe bildet, und das dürfte auch dem approximativen Charakter der Invariante I besser entsprechen. So gelangen wir zu dem Verteilungsgesetz

(45) $$f(\dot{x}_i, \ldots, \dot{x}_k, \ldots) = C e^{-\alpha E - \beta I}.$$

Völlig gleichbedeutend damit ist in diesem Falle der Paaransatz, der entsteht, wenn man Gleichung (45) nur auf ein Atom m_1 und ein Atom m_2 bezieht, d. h. die Summen in Gleichung (43) und (44) unterdrückt.

Aus dem Ansatz (45) ergeben sich die Mittelwerte

(46) $$\overline{\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2}} = \frac{1}{2(\alpha + \beta)} + [\varepsilon], \ldots, \quad \overline{\frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2}} = \frac{1}{2\alpha} + [\varepsilon],$$

die den Formeln (32), (34), (49), (50) der früheren Arbeit (A., S. 639, 645) völlig analog sind, und die erkennen lassen, daß die dem System durch die asymptotische Invariante auferlegte Bindung zu einer Verletzung des Gleichverteilungssatzes führt. Die mit Hilfe der Grenzinvariante gewonnene Verteilung von der Form (45) stellt ein stationäres Gleichgewicht für den betreffenden Grenzfall dar; denn die asymptotische Invariante ist notwendigerweise der Grenzfall einer allgemein gültigen Invariante, und es kann keinen Unterschied ausmachen, ob man sich die Verteilung zunächst mit der allgemein gültigen Invariante gebildet denkt und in der Verteilungsfunktion zu dem betreffenden Grenzfall übergeht, oder ob man die Verteilungsfunktion von vornherein mit der Grenzinvariante gebildet denkt. In dem gegenwärtig betrachteten Fall des Gasmodells kann diese Schlußweise durch die Berufung auf die streng gültigen Ergebnisse bei der Ergode oder der kanonischen Gesamtheit vierter Stufe gestützt werden.

Bei der Verwendung von asymptotischen Invarianten bleibt allerdings der Faktor β unbestimmt und läßt sich nur so festlegen, daß man für den betrachteten Grenzfall eine physikalisch gerechtfertigte Forderung aufstellt, wie wir das A., S. 640 getan haben. Hier könnte man z. B. auf Grund der Überlegungen von S. 689 fordern, daß $\lim\limits_{\varepsilon=0} \overline{\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2}} = 0$ sein muß, wenn nur *eine* „große" Masse vorhanden ist; daraus würde sich dann die Bestimmung $\lim\limits_{\varepsilon=0} \frac{\alpha}{\beta} = \infty$ ergeben. In der Tat liefert der Vergleich von Formel (45) mit der für alle Werte von ε gültigen Formel (27) für den angenommenen Fall $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{m_1}{(n_2' - 1)\, m_2}$.

Schluß. Die vorstehende Untersuchung hat als prinzipiell wichtigstes Resultat ergeben, daß dem Gleichverteilungssatz keineswegs die Allgemeingültigkeit zukommt, die ihm häufig beigelegt wird. Schon die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale neben der Energie hat eine Durchbrechung des Äquipartitionstheorems zur Folge.

Damit werden aber zugleich in indirekter Weise die Resultate bestätigt, die in der früheren Arbeit für das Gleichgewicht von Oszillatoren und freien Atomen gewonnen wurden. Ein einzelner Oszillator im Felde von sehr vielen freien Atomen verhält sich bei zunehmender Festigkeit der Bindung, d. h. bei zunehmender Frequenz ν, wie ein freies Atom von zunehmender Masse. Danach ist zu erwarten, daß seine mittlere Energie mit unbegrenzt wachsendem ν stetig auf Null abnehmen wird. Dasselbe muß dann auch für viele Oszillatoren gelten, wenn sie sich in solchen Abständen voneinander befinden, daß ihre Bewegungsphasen unabhängig voneinander sind.

Die einleuchtende Tatsache, daß die zunehmende Festigkeit der Bindung eines Oszillators beim Stoß mit einem freien Atom wie eine Vergrößerung der Masse des ersteren wirkt, haben wir für eindimensionale Bewegung aus den Differentialgleichungen der

Bewegung abgeleitet [A., Gleichung (65)]. Nach derselben Methode läßt es sich für dreidimensionale Bewegung erweisen, und man kann approximativ gültige Invarianten für das gesamte System — bei beliebigen Werten von ν — aufstellen, mit deren Hilfe das System als Ergode höherer Stufe behandelt werden kann. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Inhalt des § 3 unserer früheren Arbeit.[1]) Wir sehen davon ab, diese Rechnungen wiederzugeben, weil uns die strenge Methode der Ergoden mit der approximativen Natur der zur Verfügung stehenden Invarianten unvereinbar zu sein scheint. Zudem erweist sich auch hier, wie in § 5 der vorliegenden Arbeit, der von uns früher benutzte Paaransatz als überlegen, wenn die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer, voneinander unabhängiger Oszillatoren berücksichtigt werden soll.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

§ 1. In Erweiterung des Begriffs der Quasiergoden werden Ergoden höherer Stufe eingeführt. Ein System soll dann eine Ergode $f$ter Stufe heißen, wenn seine Bahnkurve jedem Werte

---

1) G. **Jaffé**, Ann. d. Phys. 74. 1924. Zu den Überlegungen des § 3 bemerkt Hr. **Becker** in seiner schon früher erwähnten Notiz: „sie können vor allem deshalb nicht als beweisend angesehen werden, weil die in Gl. (67) dargestellte „Invariante“ periodisch von der Zeit abhängt und daher nur in diskreten Zeitpunkten den gleichen Wert besitzt, wie auch von **Jaffé** selbst bei ihrer Herleitung angegeben wird.“ Diese Bemerkung kann nur auf einem Mißverständnis beruhen. Ich habe bei der Ableitung von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß Lage und Geschwindigkeit des oszillierenden Teilchens, die natürlich nicht invariant sind, in diskreten Zeitpunkten ausgezeichnete Werte besitzen, aber die so gewonnenen Relationen Gl. (62), (65), (67) gelten natürlich für alle Zeiten „nach dem Stoß“, weil sie nur Größen miteinander verknüpfen, die gar nicht von der Zeit abhängen. Übrigens kann man die Beziehungen (62), (65) und (67) auch unmittelbar *durch Elimination der Zeit* aus den Gleichungen (58), (61) und (64) gewinnen. Auch im statistischen Gesetz (74) bedeutet ϑ nicht die zeitlich variable Phase, sondern die Phasenkonstante, die den Stoß des betrachteten Paares charakterisiert. — Trotzdem beanspruchen die Ausführungen des § 3 nur approximative Gültigkeit, wie an mehreren Stellen betont wurde (a. a. O., S. 646, 654), aber nicht, weil die von mir eingeführten „Invarianten“ nicht in dem von mir behaupteten Umfange invariant wären, sondern weil sie durch eine approximative Rechnung gewonnen sind und daher auch nur einen mittleren Verlauf des Stoßvorgangs wiedergeben.

des Phasenraums beliebig nahe kommt, der mit dem Energieintegral und $f-1$ weiteren zeitlosen Integralen der Bewegungsgleichungen vereinbar ist.

§ 2. Die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale neben dem Energieintegral (Ergode vierter Stufe) führt bei einem aus Massenpunkten bestehenden System und bei beliebigen konservativen Kräften zu Abweichungen vom Gleichverteilungssatz für die mittlere lebendige Kraft relativ zum Schwerpunkt.

§ 3. Werden außerdem noch die Flächenintegrale berücksichtigt (Ergode siebenter Stufe), so ergeben sich nach Rechnungen von Maxwell weitere Abweichungen von der Gleichverteilung der kinetischen Energie.

§ 4. Die Ergode vierter Stufe des § 2 kann durch eine passend konstruierte „kanonische Verteilung vierter Stufe“ ersetzt werden.

§ 5. Die Ergode vierter Stufe führt zu dem Paaransatz in der vom Verfasser früher benutzten Form und steht demnach im Widerspruch mit dem Stoßzahlansatz.

§ 6. Besteht ein Gas aus n_1 „großen“ Massen m_1 und n_2 „kleinen“ Massen m_2 ($m_1 \gg n_2 m_2$), so versagt die Ergodenhypothese vierter Stufe, wenn die großen Massen voneinander unabhängig sind; der Paaransatz behält auch dann noch seine Gültigkeit.

§ 7. Die vom Verfasser früher benutzte Methode der Grenzinvarianten wird an der Ergode vierter Stufe verifiziert.

Leipzig, den 28. Februar 1925.

(Eingegangen 3. März 1925.)

3. *Beitrag zur Kenntnis des Sauerstoff- und Schwefelspektrums;*

von E. Bungartz.

Die Spektren der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen können bekanntlich je nach Druck und Erregungsart sehr verschieden sein. Nach den von Schuster[1]) besonders für den Sauerstoff geprägten Benennungen lassen sich die beobachteten Spektren einteilen in zwei Linienspektren (das Compound- und das elementare Spektrum) und in das Bandenspektrum. Nach den Untersuchungen von Runge und Paschen[2]) ist das Compoundspektrum das Serienspektrum. Mit wenigen Ausnahmen können alle Linien der Compoundspektren der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen in Serien eingeordnet werden.

Am vollständigsten bekannt ist das Sauerstoffspektrum, in dem ein Triplet- und Dublettsystem nachgewiesen sind. Beobachtet sind für jedes System eine Haupt-, eine erste und eine zweite Nebenserie. Bei Schwefel und Selen ist nur das Tripletsystem bekannt, wobei aber die Hauptserie bei Schwefel nur durch zwei, bei Selen nur durch ein Glied vertreten ist. Außerdem sind die Anfangsglieder der Nebenserien im nahen Ultrarot noch nicht beobachtet. Die Dublettnatur der *p*- und *d*-Terme des sogenannten Dublettsystems von Sauerstoff wird angezweifelt[3]), weil das gemeinsame Auftreten von Dublett- und Triplettermen sonst unbekannt ist und dem Sommerfeldschen[4]) Wechselsatze, der sich sonst immer bewährt hat, widersprechen würde. Nach ihm wäre für diese Gruppe des periodischen Systems eine ungerade Multiplizität zu erwarten.

---

[1]) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 27. S. 383. 1878.

[2]) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. S. 641. 1897.

[3]) A. Fowler, Report on series in line spectra. S. 166. London 1922.

[4]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl. S. 595. 1924.

In der Tat konnte Landé[1]) aus Messungen Paschens die Sauerstofftriplets (*sp*) bei 7772 und 3947 nach ihren Zeemaneffekten als Glieder eines Quintettsystems erkennen. Außerdem ließ sich[2]) aus Messungen Hopfields im äußersten Ultraviolett, auf die wir nachher noch zu sprechen kommen werden, die Folgerung ziehen, daß die Terme mS, mP und mD des Dublettsystems von Sauerstoff in Wirklichkeit ein Tripletsystem bilden. Dieses gemeinsame Auftreten von Triplet- und Quintettermen würde vollkommen dem erweiterten Sommerfeldschen Wechselsatze entsprechen.

Um die Frage nach der Struktur dieser Dubletts zu klären, schien es erfolgversprechend, im Spektrum des Schwefels nach dem analogen Dublettsystem zu suchen. Erfahrungsgemäß müßten dort die Linienabstände größer und daher die Gebilde der Untersuchung leichter zugänglich sein.

Im folgenden soll über eine Anzahl Versuche berichtet werden, die in dieser Richtung unternommen wurden.

Experimentelles.

Spektralapparate.

Es wurden verwendet: 1. Ein Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius, mit 568 Strichen pro mm, geteilt von Anderson. Gitter und Kamera waren auf einer 3,5 cm dicken Schieferplatte montiert, letztere lag auf einem festen Tische. Die ganze Anordnung war mit einem lichtdicht schließenden Kartongehäuse gedeckt. Auf diese Art stand das fertig justierte Gitter sehr fest und war doch leicht zu transportieren. 2. Ein Plangitter mit einem Objektiv von 75 cm Brennweite, aufgestellt nach der Methode der Autokollimation, ebenfalls auf einer Schieferplatte montiert und gedeckt wie das Konkavgitter. Die Plangitteraufstellung ergab eine Dispersion von etwa 22 Å.-E. pro mm in erster und etwa 3,5 Å.-E. pro mm in vierter Ordnung. Die meisten Aufnahmen waren mit diesem Gitter in den genannten Ordnungen gemacht. 3. Für orientierende Beobachtungen zwei kleine Spektralapparate; vom äußersten Rot bis 4000 Å.-E. diente ein Glasapparat mit Rutherfordprisma und für das Ultraviolett ein kleiner Quarz-

---

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

2) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl. S. 598. 1924.

apparat, der in der Institutswerkstatt gebaut worden war. 4. Eine Anordnung für interferometrische Beobachtungen, bestehend aus einem kleinen Prismenapparat und einem Perot-Fabryetalon, bei dem Distanzen von 3, 5, 8 und 40 mm zur Verwendung kamen. Diese Anordnung diente zur genauen Bestimmung der Wellenlängen und der mit den übrigen Apparaten nicht zugänglichen Strukturen. Die Aufstellung und die Methode der Rechnung war dieselbe wie die von Meißner[1]) benutzte. Einzig das Objektiv, das die Interferenzen auf den Spalt abbildete, war ein anderes. Da dessen Brennweite in die Rechnung eingeht, mußte sie möglichst genau bestimmt werden, wobei im Prinzip die Abbesche[2]) Anordnung angewandt wurde; sie besteht im folgenden. Durch das Objektiv, dessen Brennweite zu ermitteln ist, wird von einer Teilung ein scharfes Bild auf die Mattscheibe M entworfen und die Vergrößerung v_1 = Bildgröße/Gegenstandsgröße bestimmt. Nach einer Verschiebung des Gegenstandes um eine genau meßbare Strecke wird von neuem fokussiert und die jetzt erzielte Vergrößerung v_2 beobachtet. Aus diesen Messungen ergibt sich dann die Brennweite

$$f = \frac{d}{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}}.$$

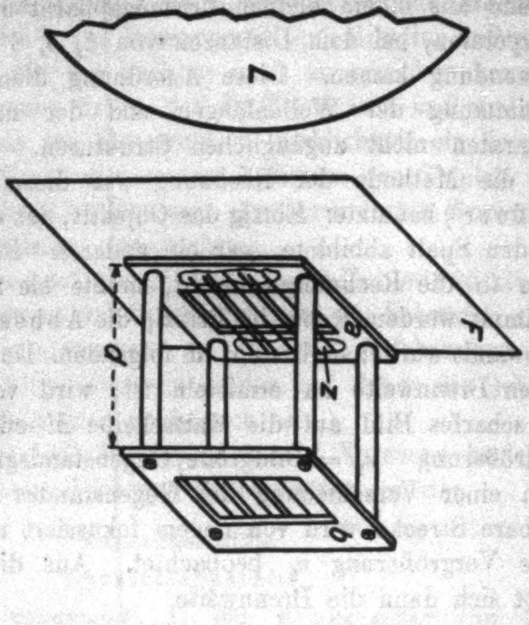
Die Vergrößerungen v_1 und v_2 lassen sich, besonders wenn man photographisch vorgeht, mit großer Genauigkeit ermitteln, dagegen ist eine genau meßbare Verschiebung der Skala ohne besondere Hilfsmittel nicht möglich. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden statt einer *verschiebbaren* Skala *zwei feststehende* Skalen verwendet, deren Abstand genau meßbar und durch vier Messingsäulen gewahrt war (Fig. 1). Zwei Messingrähmchen *a* und *b*, mit den genannten Säulen verschraubt, waren mit Quarzfäden bespannt. Diese wurden unter dem Komperator parallel ausgerichtet und mit Zapponlack befestigt. Jedes Rähmchen trug sieben solcher Fäden. Es wurden nun einmal die Fäden des Rähmchens *a*, dann diejenigen von *b* auf die Mattscheibe scharf abgebildet und die Bilder auf photographischen Platten festgehalten. Die Blende *B*, die in der

---

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 51. S. 95. 1916.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys. 12. Aufl. S. 325. 1914.

Brennebene des Objektives angebracht war, gewährleistete den telezentrischen Strahlengang. Die Messung der Fadenabstände



a, *b* Messingrähmchen
O Objektiv
B Blende
P photographische Platte
K Kamera
F Filter
L Lichtquelle
f Brennweite des Objektives

Fig. 1.

und der Entfernung der beiden Rähmchen erfolgte mit einem Zeissschen Komparator. Das gleiche gilt für die Bilder der Fäden auf den photographischen Platten.

Zur Beleuchtung der Quarzfäden diente das Licht einer Glühlampe, durch ein *F*-Filter von Wratten und Wainwright filtriert. Dadurch war die Brennweite für λ = etwa 7000 Å.-E. bestimmt.

Als Platten dienten immer Eisenberger Extra Rapid (nicht orthochromatisch) oder auch die weniger empfindlichen, aber feinkörnigen Verax Reproduktionsplatten, sensibilisiert nach der Vorschrift von Meißner.[1])

Die von Meißner interferometrisch gemessenen Argon- und Neonlinien wurden als Normallinien gewählt.[2])

Hinsichtlich der interferometrischen Messungen muß erwähnt werden, daß keine Präzision angestrebt wurde, daß man sich vielmehr mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 Å.-E. begnügte. Die Korrektion für den Phasensprung, die ebenfalls aus den interferometrischen Messungen der Neon- und Argonlinien (Messungen Meißner, a. a. O.) bestimmt wurde, ist an den Resultaten angebracht, erreicht aber in keinem Falle den Betrag des möglichen Fehlers.

Erzeugung der Spektren.

Um die für die Erzeugung der Serienspektren geeignete Röhrenform ausfindig zu machen, wurden zuerst umfangreiche Versuche mit *Sauerstoff* angestellt, bei denen die Herstellung des Gases auf dem gewöhnlichen, elektrolytischen Wege erfolgte. Die ersten Versuche wurden mit einfachen Geißlerröhren (mit Kapillare) ausgeführt, doch zeigte sich bald, daß hier das Auftreten der Banden im grünen und violetten Teile des Spektrums nicht zu beseitigen war, obgleich mit aller Vorsicht darauf geachtet wurde, daß störende Fettdämpfe und Feuchtigkeit vermieden waren. Besonders war auch das für die elektrolytische Erzeugung des Sauerstoffes benutzte Wasser-Schwefelsäuregemisch sorgfältig ausgekocht, um das Freiwerden von eventl. eingeschlossener atmosphärischer Luft während der Elektrolyse zu verhindern. Doch war es immerhin mit diesen Röhren möglich, die Serien in dem von Runge und Paschen mitgeteilten Umfange aufzufinden und zu verifizieren. Eine Weiterführung der Hauptserie war dagegen nicht möglich, da gerade

---

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **50**. S. 713. 1916.

2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **51**. S. 95. 1916.

in diesem Spektralteil sehr starke Bandengruppen vorhanden sind, die sich durch Variation des Druckes und des Betriebsstromes wenig änderten.

Da bei Beginn dieser Versuche die Arbeit von Wood[1]) über die Erzeugung des Balmerspektrums des Wasserstoffs erschienen war, in der er zeigte, wie es durch geeignete Röhrenkonstruktion gelingt, die Intensität des Viellinienspektrums gegen die der Balmerlinien herabzudrücken, so wurde versucht, seine Röhrenart auch zur Erzeugung des Sauerstoffserienspektrums zu benutzen.

Das Wesentliche bei den Woodschen Versuchen ist folgendes: 1. Die Elektroden sind möglichst weit entfernt von *dem* Teil der Röhre anzubringen, in dem das Spektrum beobachtet werden soll. 2. Die Röhrenwände sind möglichst gut zu reinigen, da nach Wood sowohl die Elektroden als auch die Verunreinigungen katalytisch auf die Rückbildung des atomaren Wasserstoffs wirken. 3. Es sind starke Ströme zu benutzen, da erst bei gesteigerter Stromdichte der Hauptteil der Intensität auf die Serienlinien entfällt. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung scheint die zu sein, daß infolge der, bei steigender Stromdichte häufiger stattfindenden Elektronenstöße, die Wahrscheinlichkeit für den Rückgang zur molekularen Struktur immer kleiner wird.

Die Erwartungen wurden im Falle des Sauerstoffspektrums nur zum Teil erfüllt. Zwar gelang es, das Serienspektrum in außerordentlicher Reinheit, ohne die geringsten Banden im sichtbaren Teil zu erzeugen, so daß die Serienlinien auf völlig schwarzem Grunde erschienen; doch war ein vollständiges Verschwinden der Banden im Ultraviolett, trotz großer Sorgfalt, nicht zu erreichen. Da aber das Dublettsystem des Sauerstoffs in diesen Röhren beobachtet werden konnte, so war die Hoffnung berechtigt, daß dieselbe Röhrenform bei Anwendung auf die Erzeugung des Schwefelspektrums so weit geeignet sein würde, als zur Erweiterung und Vervollständigung der bekannten Gesetze nötig wäre.

Zur Erzeugung des Serienspektrums des *Schwefels* benutzten Runge und Paschen ebenfalls Geißlerröhren. Sie

---

1) R. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) 97. Nr. 687. S. 455—479. 1920.

geben drei Verfahren an; das brauchbarste ist folgendes: Ein an die Geißlersche Röhre angesetztes Kölbchen enthielt konzentrierte Schwefelsäure, die so lange erhitzt wurde, bis sich in der Kapillare etwas Schwefelsäure kondensierte. Ließ man nun Sauerstoff durch die Röhre streichen und wartete, bis der beim Erhitzen mitentstandene Wasserdampf von der Schwefelsäure wieder absorbiert war, so erschien beim Stromdurchgang das Serienspektrum.

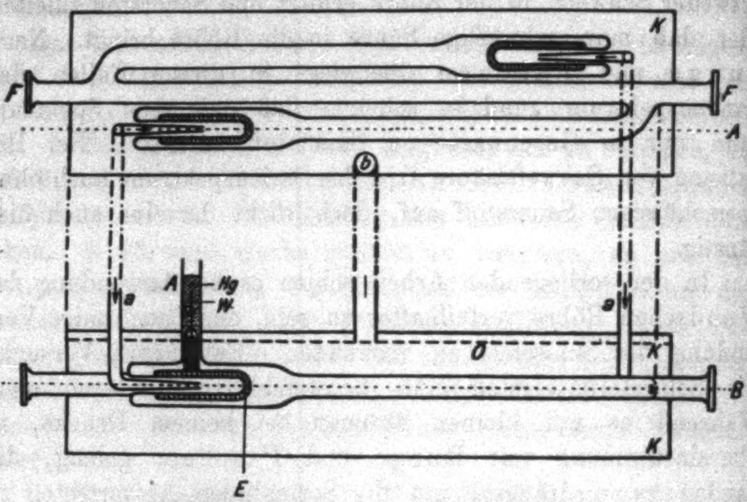
Die beiden anderen Methoden bestehen darin, daß man entweder Schwefel in der Röhre erhitzt und Sauerstoff zuleitet, oder daß man schweflige Säure in die Röhre bringt. Nach Runge und Paschen überwiegt in diesen Fällen das Bandenspektrum „und es scheint, daß das neue Spektrum dann nur in Gegenwart von Sauerstoff auftritt". Bei Benutzung von Schwefelsäure tritt das Serienspektrum auch ohne überschüssigen Sauerstoff auf, doch wirkt derselbe auch hier günstig.

In der vorliegenden Arbeit schien es bei Anwendung der Woodschen Röhre vorteilhafter zu sein, eine gasförmige Verbindung des Schwefels zu verwenden. Es wurden Versuche mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd unternommen. Während es mit kleinen Strömen bei keinem Drucke, in Übereinstimmung mit Runge und Paschen, gelang, die Banden zu verdrängen, um die Serienlinien hervortreten zu lassen, änderte sich dies Bild bei stärkeren Strömen. Von einer Stromstärke von 0,3 Amp. an traten die Serienlinien sehr stark hervor; die Banden im roten und gelben Spektralgebiet, in dem, nach Analogie mit Sauerstoff, das „Dublettsystem" zu erwarten war, verschwanden vollständig, dagegen waren Ströme bis zu 2 Amp. nicht günstiger für die Verdrängung kurzwelliger Banden.

Für die Versuche mit relativ schwachen Strömen (bis 0,9 Amp.) wurden Elektroden aus Nickelblech verwendet und die Röhren bis zur hellen Rotglut der Elektroden belastet. Die Röhren selbst waren aus Pyrexglas hergestellt. Dieses Glas besitzt einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, es ist also imstande, auf kurzen Strecken große Temperaturdifferenzen, ohne zu springen, zu ertragen. Man kann Entladungsröhren aus Pyrexglas bei genügender äußerer

Kühlung und, vorausgesetzt daß die Elektroden nicht abschmelzen, beinahe beliebig stark belasten.

Für die stärkeren Ströme erwies sich eine Kühlung de Elektroden als notwendig. Zu diesem Zwecke erhielten die Röhren die in Fig. 2 gezeichnete Form. Das zentrale Mittelrohr, von etwa 1 m Länge, ist mit zwei Seitenrohren versehen, die dem Mittelrohr parallel laufen und etwa 2 cm Abstand von ihm haben und in einem erweiterten Rohre die Elektrode tragen. Die Konstruktion der Elektroden ist ebenfalls au



W	Wolframdraht	*b*	Ölabfluß
Hg	Quecksilber	*F*	Fenster
E	Aluminiumelektrode	*K*	Ölkessel
a	Ölzufuhr	*O*	Oberfläche des Öls

Fig. 2.

Fig. 2 zu ersehen. In den weiteren Teil der Röhre war ei engeres, auf der einen Seite geschlossenes, Rohr geblasen, au das ein gut passender Aluminiumzylinder aufgeschoben war Durch das seitliche Ansatzrohr *A* wurde in den Aluminiumzylinder ein Aluminiumstab eingeschraubt, der am andere Ende mit einem Wolframdraht versehen war. Über de Aluminiumstab wurde ein Glasröhrchen geschoben, und in de Mitte des Wolframdrahtes verschmolz man das Glasröhrche mit dem Ansatzrohr und dem Wolframdrahte so, daß diese noch frei in das Ansatzrohr ragte. In dieses wurde Quecksilber gefüllt, welches die Dichtung gegen außen besorgte, den es war nicht möglich, 0,2 mm Wolframdraht vakuumdicht in Pyrexglas einzuschmelzen. In das Quecksilber wurden die Zuleitungsdrähte gesteckt.

Die ganze Röhre paßte in einen Blechkasten, aus dem nur die Enden des Leuchtrohres hervorragten. Die Dichtung des Blechkastens an den Durchführungsstellen des Rohres erfolgte mit Siegellack. Zur Kühlung diente Öl, das die Röhre vollständig deckte und mit Hilfe einer Zahnradpumpe aus dem Blechkasten abgesaugt, hierauf durch eine 10 m lange Bleirohrschlange hindurchgepumpt und in die, die Elektroden tragenden Glasrohre gespritzt wurde. Die Bleirohrschlange war in einen Kessel gesetzt, in dem kaltes Wasser zirkulierte.

Für den Betrieb der Röhre diente ein 20 KW. Drehstromtransformator, den die Firma Brown, Boveri & Co., Baden, in liebenswürdiger Weise dem physikalischen Institute zur Verfügung stellte.[1] Vor die Röhre war ein regulierbarer Wasserwiderstand geschaltet, in dem dauernd Leitungswasser zirkulierte. Die Spannung an der Röhre wurde mit einem Braunschen Elektrometer, der Strom mit einem Hitzdrahtampèremeter gemessen.

Da, wie oben erwähnt, schon eine Stromstärke von 0,3 Amp. (bei 4000 Volt Röhrenspannung) genügte, um die Serienlinien bei geeignetem Gasdruck stark hervortreten zu lassen, und da die erhöhte Stromstärke nur eine Verstärkung der Linien, aber kein Zurücktreten der Banden bewirkte, wurden im Hinblick auf die Umständlichkeit des Betriebes mit Ölkühlung für die endgültigen Messungen schwächere Ströme und ungekühlte Röhren mit Nickelelektroden gebraucht. Ja, es zeigte sich, daß sich auch wesentlich kürzere Röhren verwenden lassen.

Die für die interferometrischen Messungen und die langfristigen Aufnahmen in den höheren Ordnungen des Plangitters dienende Röhre zeigt Fig. 3. Als Elektrodenmaterial diente Quecksilber, das die Spirale *S* bis zur Erweiterung ausfüllte. Die entwickelte Wärme wurde auf das ganze Volumen der Quecksilberspirale verteilt und durch das Glas dem umgebenden Wasser abgegeben; dieses verdunstete langsam und wurde entweder alle 1 bis 2 Stunden nachgefüllt oder eine automatische Vorrichtung besorgte dies. Eine Kühlung der Kapillare durch einen mit der Röhre verblasenen Kühlmantel erwies sich als ungünstig, da sich dann sehr bald Schwefel absetzte und die Röhre bald unbrauchbar machte. Eine Vorsichtsmaßregel bei der Herstellung solcher Röhren sei hier erwähnt: man muß die ganze Quecksilberspirale bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzen, denn sonst bleiben leicht kleine Luftbläschen oder Feuchtigkeit darin haften, die dann bei Evakuation der Röhre das Quecksilber vom eingeschmolzenen Wolframdraht wegtreiben; ist einmal der Kontakt Wolframdraht—Quecksilber unterbrochen, so zerstört die dann an dieser Stelle auftretende Entladung den Wolframdraht und die Röhre ist unbrauchbar.

---

[1] Es sei der Firma Brown, Boveri & Co. für ihre Bereitwilligkeit und Zuvorkommenheit an dieser Stelle noch bestens gedankt.

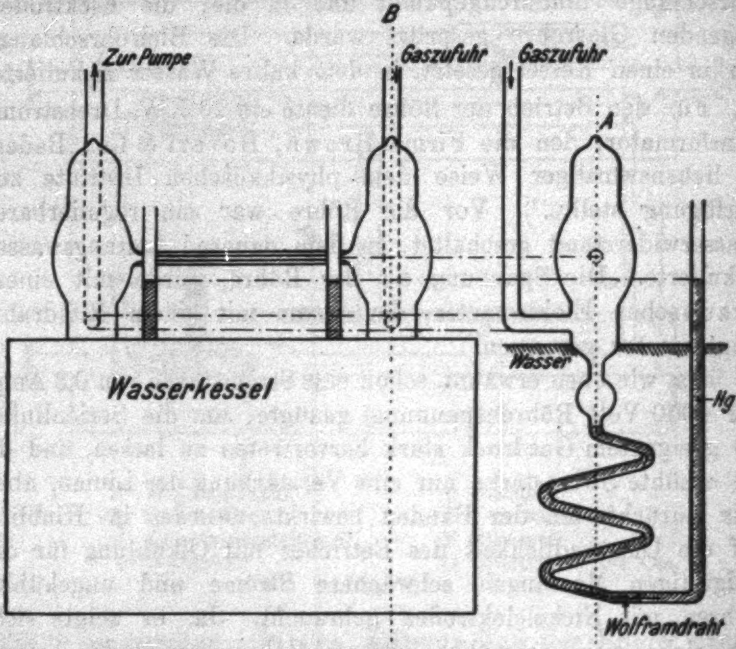


Fig. 3.

Durch die Röhre strömte während des Betriebes dauernd Schwefeldioxyd hindurch. Dadurch erhielt man die Spektren von Sauerstoff *und* Schwefel. Die Quecksilberlinien traten im Spektrum mit einer in keiner Weise störenden Intensität auf, nicht stärker als die *D*-Linien, die durch Heißwerden der Kapillare auch stets vorhanden waren.

Es sei noch einiges gesagt über die Zuleitung des Schwefeldioxyds, das sich als bedeutend günstiger als Schwefelwasserstoff erwies. Das Schwefeldioxyd wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Natriumbisulfit erzeugt und über Chlorkalzium in ein U-Rohr (vgl. Fig. 4) geleitet. Dieses war in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther eingetaucht, dadurch wurde das Schwefeldioxyd kondensiert und zum Gefrieren gebracht. Das U-Rohr besaß am einen Ende einen Hahn, am andern einen Schliff. War das U-Rohr mit Schwefeldioxyd gefüllt, so wurde es mit dem Schliff an das Vorratsgefäß angesetzt und beides (U-Rohr und Vorratsgefäß) evakuiert. Hierauf ließ man durch Wegnehmen der Kältemischung das SO_2 verdampfen, bis das Vorratsgefäß bis Atmosphärendruck mit Schwefeldioxyd gefüllt war. Ein Quecksilbermanometer zeigte den Druck in demselben jederzeit an. Ein Vorratsgefäß von etwa 3 Liter Inhalt, gefüllt mit Schwefeldioxyd bis Atmosphärendruck, genügte für 30 bis 40 Stunden Betrieb.

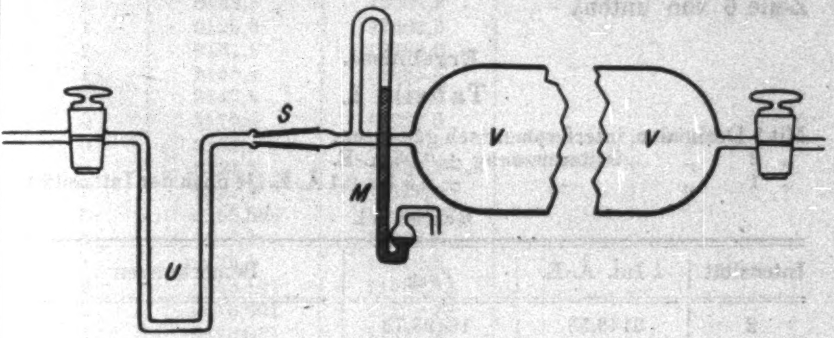


Fig. 4.

Weiter sei noch ein Versuch erwähnt, der mit Schwefel in Helium gemacht wurde. Ein Geißlerrohr aus Pyrexglas enthielt in einem seitlichen Ansatz elementaren Schwefel und war bis etwa 5 mm Hg-Druck mit Helium gefüllt. Die Röhre wurde so geheizt, daß der Dampfdruck des Schwefels genügend hoch war. Eine kondensierte Flaschenentladung regte das Spektrum an. War die Funkenstrecke, die in Serie mit der Entladungsröhre lag, kurz geschlossen oder sehr klein, so traten nur die Banden des Schwefels auf. Bei größerer Funkenstrecke erschienen auch die Triplets des Serienspektrums, jedoch nicht die weiter unten erwähnten Linien, außerdem natürlich noch das Funkenspektrum des Schwefels. Den Anlaß zu diesen Versuchen gab die Beobachtung, daß schon geringe Spuren von Sauerstoff in Helium genügen, die Serienlinien des Sauerstoffs hervortreten zu lassen. Die deutliche Verbreiterung der Linien bei größerer Funkenstrecke ist wohl der Wirkung des Starkeffektes zuzuschreiben. Nach **Runge** und **Paschen** wirkt das Einschalten einer Leidener Flasche und Funkenstrecke auf die Serienlinien des Sauerstoffs in gleicher Weise (vgl. **Runge** und **Paschen**, a. a. O., S. 646, Zeile 6 von unten).

Ergebnisse.

Tabelle 1.

Mit 3 Dezimalen, interferometrisch gemessen.
„ 2 „ , Gittermessung ± 0,05 Å.-E.
„ 1 „ , „ ± 0,5 bis 0,1 Å.-E. (je nach der Intensität).

Schwefel.

Intensität	λ Int. Å.-E.	$\nu_{\text{Vak.}}$	Bemerkungen
2	6173,53	16193,73	
2	6175,82	16187,73	
1	6535,557	15296,72	
4	6536,427	15294,68	Runge u. Paschen: 6536,33
2	6536,676	15294,08	
1	6537,981	15291,04	
6	6538,596	15289,58	Runge u. Paschen: 6538,60
3	6907,5	14473,0	
0	6974,8	14333,4	unscharf
0	6983,1	14316,3	sehr unscharf (dreifach?)
3	6992,808	14296,48	
1	6994,075	14293,88	
4	6994,573	14292,92	
1	7082,1	14116,3	
0	7092,2	14096,2	
1	7156,4	13969,6	
1	7161,52	13959,70	
0	7166,9	13949,3	dreifach
1	7242,44	13803,77	
3	7243,03	13802,58	
1	7243,72	13801,27	
6	7244,76	13799,28	
1	7423,4	13467,3	
2	7443,3	13431,2	
1	7447,5	13423,6	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Schwefel.

Intensität	λ Int. Å.-E.	$\nu_{\text{Vak.}}$	Bemerkungen
1	7448,7	13421,5	
1	7450,0	13419,1	
3	7468,1	13386,7	
4	7476,2	13372,1	
4	7679,593	13017,95	
6	7686,133	13006,88	
8	7696,730	12988,97	
1	7924,0	12616,4	
1	7928,9	12608,6	
1	7930,2	12606,6	
1	7931,8	12604,0	
1	8123,1	12307,2	
1	8126,0	12302,8	
2	8131,1	12295,0	
1	8135,4	12288,6	
3	8147,8	12269,9	
0	8179,0	12223,0	
0	8183,4	12216,5	
0	8194,3	12200,2	
1	8221,9	12159,3	
6	8585,580	11647,32	
0	8617,4	11601,3	
1	8633,1	11580,2	
2	8668,147	11533,32	
2	8670,661	11529,99	
1	8680,071	11517,48	
4	8694,296	11498,65	
		Sauerstoff.	
2	7001,914	14277,94	
4	7002,222	14277,31	
6	8446,345	11836,18	
8	8446,749	11835,62	

In Tab. 1 sind die Meßresultate mitgeteilt. Hinsichtlich der Genauigkeit ist zu bemerken, daß der Fehler der interferometrischen Messungen auf ± 0,005 Å.-E., der der Gittermessungen auf ± 0,05 Å.-E. zu veranschlagen ist. Wesentlich genauer lassen sich die Schwingungs*differenzen* enger Gebilde mit dem Gitter bestimmen, da hierbei die Unsicherheit der Korrektionskurve für die Abweichung von der normalen Dispersion wegfällt.

Das Grundglied der Triplethauptserie von Schwefel, das von **Meißner** im Schwefeleisenbogen bei 9213 Å.-E. aufgefunden und gemessen wurde[1]), wurde ebenfalls mehrfach beobachtet. Von einer Wellenlängenmessung mit dem Gitter wurde Abstand genommen, da die Genauigkeit des Resultats höchstens der von **Meißners** Messung gleichkommen konnte. Auch bei den interferometrischen Aufnahmen waren die Linien deutlich zu sehen, aber eine Messung wurde durch die Überlagerung der Interferenzen des Schwefeltriplets 9213 mit denen des Sauerstofftriplets 9264 ($2\,p_i - 3\,d$) vereitelt.

Die obigen Messungen können nun dazu verwendet werden, die bisher bekannten Serien von Schwefel um je ein Glied zu bereichern. Das Triplet bei 7696 gehört der zweiten, das Triplet bei 8670 der ersten Nebenserie an.

Um den Beweis hierfür zu führen, wurden diese Linien aus den übrigen Linien der Serien berechnet. Den Rechnungen legte man den von **Dunz** bestimmten Term $2\,p_1$ zugrunde, d. h. die Grenze der langwelligen Komponenten der Tripletnebenserien. Die Terme $2\,p_2$ und $2\,p_3$ ergeben sich dann hieraus und aus den $\Delta\nu$-Werten der Triplets. Da wohl das Triplet bei 7696 am genauesten gemessen ist, so wurden die $\Delta\nu$-Werte aus diesen Messungen entnommen und so die Grenzen festgelegt. Für die Berechnung diente die **Ritzsche** Formel in der Form:

$$\nu = 2\,p_i - \frac{R}{[m + s + \sigma(m, s)]^2}\,.$$

R wurde gemäß der **Bohrschen** Theorie gewählt zu: 109733,35.

Die Linien 6415, 5889 bzw. 6757, 6052 dienten zur Berechnung der Werte s, σ bzw. d, δ.

Die beiden nachfolgenden Tabellen ergeben die Resultate der Rechnungen.

Wie man aus den Tabellen 2 und 3 sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht sehr gut, aber immerhin so, daß über die richtige Zuordnung kein Zweifel bestehen kann.

Von Interesse scheint zu sein, daß das Triplet $2\,p_i - 4\,d$ eine andere Schwingungsdifferenz besitzt, als das Triplet der

---

[1] K. W. **Meißner**, Physik. Zeitschrift 13. S. 668. 1914.

Tabelle 2.

II. Nebenserie.

$2\,p_1 = 20085{,}45$; $2\,p_2 = 20103{,}35$; $2\,p_3 = 20114{,}61$.

$s = -\,0{,}0583217$; $\sigma = -\,1{,}0828 \cdot 10^{-6}$.

m	2	3	4	5	6
$\lambda_{\text{gem.}}$	9212,80 1)	—	7696,73	6415,47 2)	5889,86 2)
ν	10851,50	[7284,25]	12988,97	15583,02	16973,64
$p_1\,s_{ms}$	30936,95	[12801,20]	7096,48	4502,43	3111,81
$\lambda_{\text{ber.}}$	9974,12	13724,50	7693,12	6415,47	5889,86
$\lambda_{\text{gem.}}$	9228,17 1)	—	7686,13	6408,11 2)	5883,52 2)
ν	10833,41	[7302,15]	13006,88	15600,92	16991,92
$p_2\,s_{ms}$	30936,76	[12801,20]	7096,47	4502,43	3111,43
$\lambda_{\text{ber.}}$	9991,97	13690,85	7682,53	6408,71	5883,65
$\lambda_{\text{gem.}}$	9237,71 1)	—	7679,50	6403,49 2)	5879,57 2)
ν	10822,23	[7313,41]	13017,95	15612,17	17003,33
$p_3\,s_{ms}$	30936,84	[12801,20]	7096,66	4502,44	3111,28
$\lambda_{\text{ber.}}$	10003,23	13669,77	7675,89	6403,49	5879,75

Tabelle 3.

I. Nebenserie.

$2\,p_1 = 20085{,}45$; $2\,p_2 = 20103{,}35$; $2\,p_3 = 20114{,}61$.

$d = -\,0{,}4735872$; $\delta = 5{,}278109 \cdot 10^{-6}$.

m	3	4	5	6
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8694,30	6757,16 2)	6052,75 2)
ν	[3993,48]	11498,65	14795,05	16516,86
$p_1\,d_{md}$	[16091,97]	8586,80	5290,40	3568,59
$\lambda_{\text{ber.}}$	25033,99	8705,23	6757,16	6052,75
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8680,07	6748,82 2)	6046,01 2)
ν	[4011,38]	11517,48	14813,32	16535,27
$p_2\,d_{md}$	[16091,97]	8585,87	5290,03	3568,08
$\lambda_{\text{ber.}}$	24922,24	8691,67	6749,02	6046,79
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8670,66	6743,68 2)	6041,95 2)
ν	[4022,64]	11529,99	14824,61	16546,38
$p_3\,d_{md}$	[16091,97]	8584,62	5290,00	3568,23
$\lambda_{\text{ber.}}$	24852,47	8683,18	6743,88	6042,08

---

1) K. W. **Meißner**, Phys. Zeitschr. **13**. S. 668. 1914.

2) Diese Werte entstammen den Messungen von **Runge** und **Paschen**, umgerechnet in Int. Å.-E.

II. Nebenserie. Die Abweichungen fallen weit außerhalb der Meßgenauigkeit:

II. Nebenserie ν –	$\Delta\nu$	I. Nebenserie ν	$\Delta\nu$
12 988,97	17,91	11 498,65	18,83
13 006,88	11,07	11 517,48	12,51
13 017,95		11 529,99	

Die interessanteste Frage ist nun die, ob in der Tab. 1 Linien enthalten sind, die den Dublettlinien von Sauerstoff entsprechen.

Ohne zunächst auf die Lage der Linien einzugehen, können wir uns über die Größe der Schwingungsdifferenz einigermaßen orientieren, wenn wir annehmen, daß die Dublettaufspaltung bei Schwefel in etwa dem gleichen Maße vergrößert sei gegenüber Sauerstoff, wie die der Triplets.

Zum Vergleiche ziehen wir die Linien 7772 Sauerstoff und 7696 Schwefel heran, aus denen sich ergibt:

	$\Delta\nu_O$	$\Delta\nu_S$	$\Delta\nu_S/\Delta\nu_O$
$2p_2 - 2p_1$	3,65	17,91	4,91
$2p_3 - 2p_2$	2,03	11,07	5,45

Nehmen wir also an, daß auch der Dublettabstand sich etwa im Verhältnis 1:5 vergrößert, so erhalten wir unter Zugrundelegung des Wortes $\Delta\nu = 0,60$ für Sauerstoff die Schwingungsdifferenz von etwa 3,0 für Schwefel. In Tab. 1 sind eine Reihe von Liniengruppen enthalten, die eine Schwingungsdifferenz ungefähr dieser Größe aufweisen. Doch läßt sich aus der kleinen Anzahl nicht entscheiden, ob diese Linien dem Dublettsystem bei Sauerstoff entsprechen.

Auf einem anderen Weg jedoch ließe sich eine Entscheidung fällen, nämlich durch eine Beobachtung, die Hopfield im äußersten Ultraviolett an den Spektren von Sauerstoff¹) und Schwefel²) angestellt hat. Hopfieled beobachtete bei Sauerstoff im äußersten Ultraviolett zwei Tripletserien, die sich darstellen ließen als:

$$\left.\begin{matrix} oP_1 \\ oP_2 \\ oP_3 \end{matrix}\right\} - mS\ (1) \quad \text{und} \quad oP_i - mD\ (2)$$

beob. $m = 1, 2 \ldots 7$, beob. $m\, 2, 3 \ldots 6$,

---

1) J. J. Hopfield, Astrophys. Journal 59. S. 114. 1924.

2) J. J. Hopfield, Nature 112. S. 437. 1923.

wo die mS und mD die Terme des Dublettsystems von **Runge** und **Paschen** sind. Außerdem sind zwei Linien beobachtet, die sich als:

$$\left.\begin{matrix} oP_2 \\ oP_3 \end{matrix}\right\} - 1s \qquad (3)$$

darstellen lassen[1]), wo $1s$ sich auf das Tripletsystem bezieht. Das Fehlen der Kombinationen $oP_1 - 1s$ wird von **Hopfield** ausdrücklich hervorgehoben und ist durch die Wirkung des Auswahlprinzipes für die inneren Quantenzahlen der P- und s-Terme zu deuten.[2])

Ganz ähnliche Verhältnisse findet nun **Hopfield** auch bei Schwefel. Er beobachtet auch hier im äußersten Ultraviolett eine Reihe Triplets konstanter Schwingungsdifferenz ($\Delta\nu = 175$, $\Delta\nu = 398$), die er im Anschluß an die Resultate bei Sauerstoff herzustellen sucht als Kombinationen eines 3fachen P-Termes mit den bei Schwefel noch nicht bekannten Termen mS und mD des den Dublettserien von Sauerstoff entsprechenden Serien bei Schwefel. Während sich nun bei Sauerstoff der Term $oP_{1,\,2,\,3}$ aus den beiden obengenannten Serien gewinnen läßt, versagt bei Schwefel dieses Mittel. Da er aber auch hier ein Gebilde aus nur zwei Gliedern bestehend findet, das nach seiner Meinung den Sauerstoffkombinationen (3) entspricht, so kann er mit dem $1s$-Werte von **Meißner** für das Tripletsystem die neuen Terme $oP_{1,\,2,\,3}$ berechnen, woraus sich dann mit den Messungen neue Terme mS und mD bilden lassen.

Nach der Zuordnung von **Hopfield** sind die folgenden neuen Terme im Schwefelspektrum vorhanden:

$$\begin{array}{lll} oP_1 = 82\,982 & 1S = 28\,228 & 3D = 15\,666 \\ oP_2 = 83\,156 & 2S = 13\,389 & 4D = 12\,207 \\ oP_3 = 83\,554 & 2S = 7\,606 & 5D = 6\,833 \end{array}$$

Wären nun die Linien von **Hopfield** bei folgenden Kombinationen

$$oP_{1,\,2,\,3} - mS \quad \text{und} \quad oP_{1,\,2,\,3} - mD$$

und wären in Tab. 1 die vermuteten Dublettlinien

$$\left.\begin{matrix} 2p_1 \\ 2p_2 \end{matrix}\right\} - mS \quad \text{bzw.} - mD$$

---

[1] J. J. **Hopfield** u. R. T. **Birge**, Nature 112. S. 790. 1923.

[2] Vgl. hierzu A. **Sommerfeld**, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 594. 1924.

enthalten, so müßten die Serien (pS) und (pD) ein getreues Abbild der Hopfieldschen Serien sein, d. h. es müßten unter den Linien der Tab. 1 Differenzen auftreten, die gleich den Werten ($mS - nS$), ($mD - nD$) oder ($mS - nD$) der Hopfieldschen Terme wären.

Eine nähere Untersuchung der Gruppen zeigt, daß nur für zwei Glieder eine annähernde Übereinstimmung besteht:

Nach den oben mitgeteilten Termen von Hopfield ist $2S - 3D = 2277$ und für die Paare:

11 533,32 11 529,99	und	13 802,58 13 799,28

ergibt sich die Differenz 2269,26, so daß diese Linien darzustellen wären als

11 533,32	$2p_1 - 3D$	bzw.	$2p_1 - 2S$	13 802,58
11 529,99	$2p_2 - 3D$		$2p_2 - 2S$	13 799,28

Da die Genauigkeit bei Hopfield noch keine große ist, wäre der Unterschied von acht Einheiten noch durch Meßfehler zu erklären. Doch müßte noch nachgewiesen werden, daß die Linie 8670,66 ($\nu = 11\,529{,}99$) doppelt ist, da diese Linie auch zu dem Triplet $2p_i = 4d$ gehört; interferometrisch war diese Linie nicht als Doppellinie zu erkennen.

Auf einigen lange exponierten Aufnahmen traten folgende Liniengruppen deutlich hervor:

7924,0	**7443,3**	**7161,52**	
7928,9	**7447,5**		
7930,2	**7448,7**	**7166,9**	**dreifach.**
7931,8	**7450,0**		

Das charakteristische Aussehen dieser Gruppen, das Fig. 5 schematisch zeigt, verriet einen gesetzmäßigen Zusammenhang

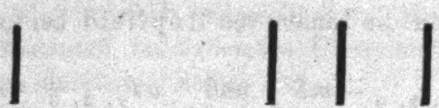


Fig. 5.

der Linien. Es wurde versucht, aus den Linien 7924 und 7443 mit einer Rydbergformel weitere Glieder dieser Serie und die Grenze zu berechnen. Der Erfolg war ein überraschend guter, indem die Linie 7161,5 sich in der Tat in die Formel fügte.

Tabelle 4.

Grenze: 15 681,0.

m	4	5	6	7	8	9
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	—	7 924,0	7 443,3	7 161,5	6 974,8
ν	8 767,1	11 263,3	12 616,4	13 431,2	13 959,8	14 333,4
mB	6 913,9	4 417,7	3 046,6	2 249,8	1 721,2	1 347,6
$\lambda_{\text{ber.}}$	11 403,2	8 876,8	7 924,0	7 443,3	7 161,6	6 980,7

Die Tab. 4 gibt die Ergebnisse der Rechnung, der die Formel zugrunde liegt:

$$\nu = 15\,681{,}0 - \frac{R}{(m+b)^2}, \quad b = 0{,}0161\,.$$

Wie man aus dem geringen Betrage von b entnehmen kann, sind die Terme wasserstoffähnlich und es liegt der Gedanke nahe, daß man es mit einer Bergmann- oder Übergmannserie des Schwefelspektrums zu tun habe.

In der Tat wird diese Annahme gestützt durch die Größe des oben zu 15 681,0 errechneten Grenztermes, der mit dem nach Hopfield ermittelten Term $3D = 15\,666$ sehr nahe übereinstimmt. Zieht man in Betracht, daß in der Hopfieldschen Messung schon ein Fehler von 0,1 Å.-E. eine Verschiebung des Termes um 4,5 Einheiten bewirkt und daß die oben ausgeführte Grenzberechnung nur eine angenäherte ist, so ist wohl an der Identität des neuen Grenztermes und des $3D$-Termes von Hopfield nicht zu zweifeln. Mit anderen Worten, die in der Tab. 4 angegebene Serie ist die Bergmannserie des sogenannten Dublettsystems von Schwefel. Aus diesem Grunde sind auch die Terme oben mit mB bezeichnet.

Die parallel zu den Linien der mB-Serie laufenden dreifachen Linien sind als Kombinationen eines noch unbekannten dreifachen Termes 15 673,2; 15 671,2 und 15 668,6 mit den Termen mB aufzufassen.

Einige andere Linien lassen sich als Kombinationen der $3p_i$-Terme mit drei noch unbekannten Termen darstellen, die mit mX, mY und mZ bezeichnet sein mögen, hierher gehören:

1.	6173,53	16 193,73	$3p_1 - X$	$X = 25\,833{,}19$
	6175,82	16 187,73	$3p_2 - X$	

2.	6992,808	14 296,48	$3p_3 - Y$	$Y = 23\,942{,}02$
	6994,573	14 292,92	$3p_2 - Y$	
3.	6536,427	15 294,68	$3p_2 - Z$	$Z = 24\,940{,}19$
	6537,981	15 291,04	$3p_3 - Z$	

Zusammenfassung.

Das Serienspektrum des Schwefels wird im roten Teile vervollständigt durch zwei Triplets, die der I. und II. Nebenserie zugehören.

Es werden eine Reihe neuer Linien gemessen, meist Gebilde enger, komplizierter Struktur und die Möglichkeit ihrer Einordnung in das Seriensystem erörtert.

Diese Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Priv.-Dozent Dr. K. W. **Meißner** durchgeführt worden. Ich möchte ihm hierfür, sowie insbesondere für die jederzeitige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Untersuchungen angedeihen ließ, meinen wärmsten Dank aussprechen. Ferner sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. **Edgar Meyer** für die liebenswürdige Überlassung der Apparate, sowie das rege Interesse, das er stets dem Fortschreiten dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Diese Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, die die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich dem Institut zur Verfügung gestellt hatte.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Februar 1924.)

4. *Spitzenentladung und elektrischer Wind;*
von Walther Deutsch.

(Hierzu Tafel XI.)

Die Entladung einer Spitze und einer ihr gegenüber stehenden Platte ist in der letzten Zeit besonders hinsichtlich des Spektrums der ausgesandten Strahlen untersucht worden.[1]) Durch diese Arbeiten ist im großen und ganzen der Ionenmechanismus der Spitzenentladung, wie er insbesondere von J. Stark[2]) vermutet wurde, bestätigt worden. In einer weiteren Arbeit[3]) haben J. Stark und W. Friedrichs unter anderem die Verteilung der Stromdichte in der Grundfläche des Spitzenstromes durch Sondenmessung bestimmt und es wurde auch die Niederschlagsdichte untersucht, die man auf der Plattenelektrode erhielt, wenn sich durch die Wirkung des Spitzenstromes Staub auf ihr absetzt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Niederschlagsdichte des Staubes an der Plattenelektrode nicht etwa dort am größten war, wo auch die Stromdichte ihren maximalen Wert hat, also im Zentrum der Platte, sondern, daß im Gegenteil dort sehr wenig niedergeschlagen wurde, während in einem ringförmigen Gebiet, in dem die Stromdichte schon geringe Werte aufwies, ein starker Staubansatz erschien. Stark und Friedrichs deuten diese Erscheinung folgendermaßen: „In der Achse des Spitzenstromes hat schon von der Plattenelektrode weg eine schwache Gegenströmung von Ionen stattgefunden, welche an der Plattenelektrode durch Stoßionisierung gebildet werden und entgegengesetzte Ladung zu den von der Spitze kommenden Ionen

---

1) M. Weth, Ann. d. Phys. 62. S. 589. 1920; A. Schulz, a. a. O. 64. S. 367. 1921.

2) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 6. S. 104. 1904.

3) „Untersuchungen über den Spitzenstrom" von J. Stark und W. Friedrichs, Mitt. a. dem Phys. Inst. d. Universität Würzburg. Wissenschaftl. Veröffentlichg. a. d. Simens-Konzern II. Bd. S. 208ff. 1922.

haben; indem diese zunächst auf die von den Spitzenionen elektrisch geladenen Staubkörner treffen, entladen sie diese, so daß diese nicht mehr dem Antrieb des elektrischen Feldes nach der Plattenelektrode zu unterliegen.“ Diese Erklärung wird wohl kaum befriedigen können, denn sie steht — abgesehen davon, daß die Ionenenergie an der Platte viel zu gering ist, um durch Stoß neue Ionen bilden zu können — im Widerspruch mit der Messung der Stromdichte in der Grundfläche des Spitzenstromes; denn selbst, wenn entgegengesetzte Ionen in der Nähe der Platte erzeugt würden, so würde eben doch der Überschuß der einen Ionenart über die andere im Zentrum der Platte dem gemessenen Maximalwert entsprechen, und ein Staubteilchen, daß sich in der Ionenatmosphäre in der Nähe der Platte befindet, würde entsprechend dem gemessenen Wert der Stromdichte, von einer weitaus größeren Zahl der von der Spitze aus kommenden Ionen, als der von der Platte kommenden bombardiert.

In der Tat haben hierbei **Stark** und **Friedrichs** offenbar die bestimmende Wirkung des bei der Spitzenentladung auftretenden elektrischen Windes übersehen, die diese Erscheinung in einfacher Weise erklärt und daher die vorstehende Hypothese einer Rückionisierung unnötig macht.

Aus den im folgenden beschriebenen Versuchen über die Verteilung des elektrischen Windes zwischen Spitze und Platte folgt nämlich, daß der von der Spitze von allen Seiten angesogene Luftstrom hauptsächlich auf die zentralen Teile der Platte aufgeblasen und von dort radial entlang der Platte so fortgeführt wird, daß die Radialgeschwindigkeit schon in einer geringen Entfernung von der Plattenoberfläche Null wird, so daß man von einer begrenzten, radial von der Mitte nach dem Rande zu abstreichenden ebenen Luftströmung sprechen kann. Die Geschwindigkeit in den zentralen Teilen an der Platte ist sehr groß; man kann in erster Annäherung annehmen, daß sie nach dem Rande zu in quadratischem Verhältnis abnimmt. Der während der Entladung zwischen Spitze und Platte gestreute Staub wird dann vom Wind mitgenommen und erreicht nach Maßgabe der fortwährenden Einwirkung von Winddruck und Feldstärke einen bestimmten Punkt der Platte. Eine von mir aufgestellte Theorie der „Bewegung und Ladung der

Elektrizitätsträger im Zylinderkondensator“[1]) mit geringem Innenradius, der von einem Gas gleichförmig durchströmt wird, ergibt für diesen Fall eine Niederschlagsdichte entlang der Innenfläche des äußeren Zylinders, die proportional ist mit der Größe:

$$e^{-\frac{2c}{Rv}x}, \tag{1}$$

wobei R den Innenradius des umhüllenden Zylinders, c die mittlere Radialgeschwindigkeit der Staubträger, v die mittlere longitudinale Geschwindigkeit des Gases und x die Entfernung von der Einströmungsstelle bedeutet. Es ist für die vorliegende Frage von Interesse zu untersuchen, wie sich diese Verteilung der Niederschlagsdichte verändert, wenn man den Fall einer ebenen, radialen Strömung betrachtet, die, sich in einer Schichtdicke h vom Zentrum einer kreisförmigen Platte zum Rande hin ausbreitend, eine Radialgeschwindigkeit besitzt, die umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung vom Mittelpunkt ist. Wir wollen diese rein informatorische Rechnung nur unter der Annahme ausführen, daß an dem betrachteten Teil des Niederschlagsgebietes die Feldstärke an der Platte konstant sei und daß daher auch die Geschwindigkeit c der geladenen Staubpartikel in Richtung des elektrischen Feldes konstant sei. Bedeutet dann n die in 1 ccm des Luftstromes enthaltene Staubmenge im Aufpunkt r (Radialentfernung vom Mittelpunkt der Platte) und v die Radialgeschwindigkeit daselbst:

$$v = \frac{k}{r^2},$$

so ist die Abnahme dn der Konzentration hart an der Platte, wenn man vom Punkt r zum Punkt $r + dr$ übergeht:

$$-dn = n\frac{c}{v}dr. \tag{2}$$

Die in der Säule von der Höhe h und der Grundfläche 1 enthaltenen Träger hn erfahren also eine Abnahme um

$$h\,dn = -n\frac{c}{v}dr = -n\frac{c}{k}r^2\,dr,$$

---

1) Ann. d. Phys. 68. S. 335. 1922.

woraus hervorgeht

$$n_\tau = n_0 e^{-\frac{c}{3kh} r^2} . \tag{3}$$

Hier bedeutet n_0 die Konzentration im Punkte $r = 0$.

Die „Niederschlagsdichte“, das ist die pro 1 qcm niedergeschlagene Menge ist:

$$\frac{dn}{d\tau} = n \frac{c}{v} = n_0 \frac{c}{k} r^2 e^{-\frac{c}{8kh} r^2} . \tag{4}$$

Trägt man sich diese Kurve auf, so erhält man Fig. 1. Im Gegensatz zur Exponentialkurve Gl. (1) zeigt sich hier, daß in den zentralen Teilen der Platte ($r = 0$) kein Niederschlag, daß in Übereinstimmung mit den Abdrücken von Staubniederschlägen (Fig. 2, Taf. XI) ein Maximum der Niederschlagsdichte in einem ringförmigen Gebiet (r_m) und daß selbst bei Annahme einer konstanten Feldstärke ein *begrenzter* Staubniederschlag in einem gewissen Abstand (r_g) zu erwarten ist. In der Tat prägt sich, wie schon von **Stark** hervorgehoben wurde, der äußere Rand des Niederschlagsgebietes sehr prägnant aus. Diese Wirkung wird zweifellos noch dadurch begünstigt, daß — wie aus der Stromdichteverteilung hervorgeht — auch noch die Feldstärke nach außen zu rasch abnimmt.

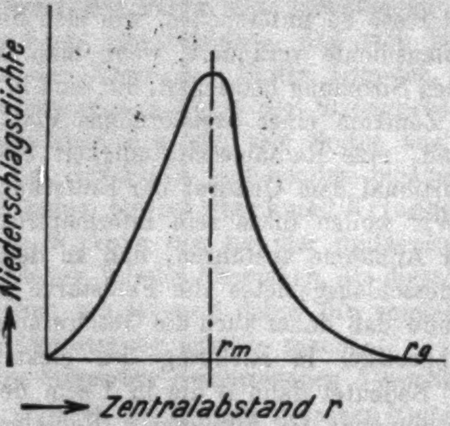


Fig. 1.

Durch Abblasen und Klopfen der Platte können die ungeladenen, nur mechanisch nach der Platte geführten Körner in der Art, wie **Stark** und **Friedrichs** es beschrieben, entfernt werden, wodurch diese Figuren deutlich hervortreten.

Auch die Tatsache, daß die Staubteilchen selbst in dicken Schichten vermöge ihrer Eigenladung fest an der Platte haften, ist erneut nachgewiesen. Wurde jedoch der Staub mit großer Kraft *entgegen* dem elektrischen Wind in das Zentrum der Platte geschleudert, dann war die Haftung in diesem Gebiet *ganz besonders groß*. Der dort niedergeschlagene Staub war auch in Schichten von einigen Millimeter Dicke weder durch Blasen noch durch Klopfen zu entfernen (Fig. 3, Taf. XI).

Die Versuche wurden zunächst in analoger Anordnung, wie von **Stark** und **Friedrichs** beschrieben, durchgeführt, wobei verschiedene Spitzen zur Anwendung kamen. Da sich die Erscheinungen bei pulsierendem Gleichstrom, hergestellt durch Hochspannungstransformator und vier Kathodenröhren in **Grätz**scher Schaltung, qualitativ ebenso ergaben, wie bei Verwendung einer Influenzmaschine, wurde die erste Anordnung beibehalten. Als Staub wurde feinverteilter Schwefel und später, als besonders günstig, Braunkohlenstaub verwendet. Die Figg. 2, 3, 4 und 5, Taf. XI sind direkte Photographien der mit Braunkohlenstaub behafteten Platte.

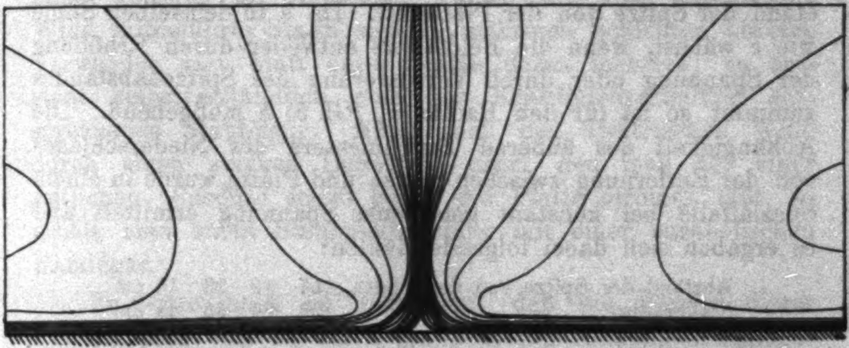


Fig. 6.

Zur Ermittlung des Geschwindigkeitsfeldes des elektrischen Windes wurde eine Sonde in Form einer langen horizontalen Glasröhre, die vorne zu einer etwa 1 mm breiten Öffnung ausgezogen war und mit Zigarettenrauch gefüllt wurde, in verschiedenen Richtungen in das Geschwindigkeitsfeld eingeführt. Durch die Saugwirkung des elektrischen Windes wird dann der Rauch aus der Glasröhre in feinem Strahl ausgesogen und läßt die Richtung der Windgeschwindigkeit unmittelbar erkennen. Durch Zusammensetzen aller dieser Richtungen konnte das Strömungsbild Fig. 6 zeichnerisch abgeleitet werden. Eine genaue Messung der Schichtdicke h des radial abfließenden Luftstromes liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, doch war unter sonst gleichen Verhältnissen diese Schichtdicke um so größer, je größer die Entfernung der Spitze von der Platte war. Nun ergibt sich aus Gl. (4) der Radius desjenigen Kreises, in dem die Niederschlagsdichte ein Maximum wird zu

$$r_m = \sqrt[3]{2h\frac{k}{c}} = 2h\frac{r_m}{c}, \tag{5}$$

er ist also um so größer, je größer h oder je größer der Abstand der Spitze von der Platte ist. Da k in demselben Sinne wie c wächst, wenn die Feldstärke entweder durch Erhöhung der Spannung oder durch Verringerung des Spitzenabstandes zunimmt, so ist für den Radius r_m (Gl. 5) h maßgebend. Die Abhängigkeit des äußeren Durchmessers des Niederschlages von der Entfernung zwischen Spitze und Platte wurde in einem Spezialfalle bei konstant gehaltener Spannung ermittelt und es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Abstand der Spitze von der Platte	57	42	23	15 cm
Staubradius	98	86	56	44 cm

Es ergibt sich also in der Tat eine fast lineare Abhängigkeit. Bei gleichem Spitzenabstand und Variation der Spannung dürfte gemäß Gl. (5) aus den oben angeführten Gründen der Staubradius keine wesentliche Änderung erfahren; es wurden folgende Werte gemessen:

Abstand der Spitze von der Platte in mm	primäre Transformatorspannung in Volt	Staubradius in mm
15	95	40
	100	50
	122	44
20	120	55
	130	53
	140	55
	150	75
50	122	100
	150	98
	200	130

Bei den höheren Spannungen zeigt sich eine weitere merkwürdige Erscheinung. Man erhält nämlich *mehrere* scharf abgegrenzte konzentrische Staubringe (Figg. 4 und 5, Taf. XI). Doch war diese Erscheinung sehr abhängig von der Form der gewählten Spitze. Da bei diesen hohen Spannungen auch die Teile rund um die Spitze sichtbar sprühen, so ist anzunehmen, daß sie ebenfalls einen Spitzenstrom aussenden, dessen Grundfläche eine andere Stromdichtenverteilung aufweist, als der von der Spitze selbst ausgehende Hauptstrom; sie wird nicht im Mittelpunkt ihren Maximalwert haben, sondern in einem konzentrischen Kreise. Die resultierende Feldstärke kann also Maxima und Minima aufweisen, und es ist daher ohne weiteres zu verstehen, warum der vom elektrischen Wind mitgeführte Staub sich in mehreren Schichten absetzt. Verwendet man statt einer Spitze deren mehrere, so entsteht selbstverständlich eine der Kraftlinienverteilung entsprechende Staubfigur. Ahmt man den elektrischen Wind durch einen starken Luftstrahl nach, den man aus einer seitlichen Glasdüse schief gegen die Platte strömen läßt, so erhält man einen Staubniederschlag mit einer parabolischen Randfigur.

Es wäre noch zu bemerken, daß die Ränder dieser Figuren nicht mit der Stelle des dichtesten Staubniederschlages zusammenfallen und daß sich die Radien des Grenz- zu denen des Maximalniederschlages etwa verhalten wie 3:2.

Die Geschwindigkeit des elektrischen Windes hart an der Platte in einer Entfernung von etwa 14 cm lag bei den hier mitgeteilten Versuchen maximal etwa in der Größenordnung von 1 m/sec, was hier nur beiläufig erwähnt werden mag.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß an dem Zustandekommen der Staubfigur an der Grundfläche des Spitzenstromes der elektrische Wind wesentlich beteiligt ist, daß die Niederschlagskraft in den zentralen Teilen nur deshalb einen minimalen Niederschlag zu erzeugen vermag, weil die Komponente der Geschwindigkeit des elektrischen Windes hier überaus groß ist.

Die scharfe Ausprägung des äußeren Randes der Staubfigur wird in der radialen Abnahme der Windgeschwindigkeit im Verein mit der des elektrischen Kraftfeldes an der Grundfläche des Spitzenstromes gesehen. Es wird gezeigt, daß bei höheren Spannungen nicht nur die Spitze selbst, sondern auch die umliegenden Teile der Spitze an der Entladung wesentliche Anteile haben, was zur Ursache von Staubablagerungen in mehreren ringförmigen Schichten werden kann.

Frankfurt a. M., den 6. Januar 1925.

(Eingegangen 27. Februar 1925.)

5. *Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen;*

von Erich Marx.

Einleitung.

1. **Megh Nad Saha**[1]) ist es als erstem gelungen, eine rein thermisch erfolgende Anregung von Gasen zur Lichtemission und Ionisation quantitativ zu erweisen. Die zahlreichen Versuche, nachzuweisen, daß lediglich durch Temperaturanregung der Gasmoleküle höhere Quantenzustände bis zur Abtrennung eines Elektrons erreichbar sind, hatten keine eindeutigen Resultate ergeben. Zwar gelang es **King**[2]), die Spektren von Metalldämpfen in einem evakuierten Graphitrohre zu erzeugen, das von außen mit Wechselströmen geheizt wurde (furnace spectra); aber gerade die Heizung mit Wechselstrom ließ das Bedenken[3]) zu, daß die Spektren wenigstens zum Teil durch elektromotorische Kräfte erzeugt wurden.

Die Lichtemission und Ionisation in der Bunsenflamme konnte ebensowenig als rein thermischer Prozeß erwiesen werden, wie die der furnace spectren **Kings**. Auch andere theoretische Ansätze, welche auf der Befreiung der Elektronen durch thermische Energie beruhten, fanden den springenden Punkt, nämlich die Abhängigkeit der thermischen Energie von der durch die Ionisierungsarbeit bestimmten kinetischen Energie des Elementarprozesses, nicht. Vor allem die „Nähewirkungstheorie“ **Lenards**[4]) ging in der quantitativen Formulierung, die ihr von **Lenard** gegeben wurde, von der irrigen Voraussetzung aus, daß die Ionisation durch den Zusammenstoß (Nähewirkung) der Metallatome in der Flamme mit ihresgleichen bewirkt wurde. Die Unwahrscheinlichkeit der Konsequenzen

---

1) **Megh Nad Saha**, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 40. 21. 1921.

2) A. S. **King**, Astrophys. Journ. 28. S. 84. 85. 87 etc.

3) G. A. **Hemsalech**, Phil. Mag. 39. S. 241. 1920.

4) Ph. **Lenard**, Heidelb. Ak. 14. 1914.

dieser Theorie wurden vom Verfasser[1]) quantitativ dadurch formuliert, daß bei Gültigkeit dieser Voraussetzungen nicht gleichzeitig Ohmsches Gesetz und Arrheniussches Gesetz der Leitfähigkeitsproportionalität mit der Quadratwurzel aus der Konzentration erfüllt sein dürfte, während die bereits damals vorliegenden Experimente für die gleichzeitige Gültigkeit beider Gesetze sprachen. Durch die Experimente von Zachmann[2]) ist die Richtigkeit dieses Einwandes vollständig erwiesen worden. Der Nachweis für die gleichzeitige Gültigkeit beider Gesetze und hiermit für die Unmöglichkeit der Elektronenbefreiung durch Zusammenstoß der Alkaliatome unter sich, ist hierdurch einwandfrei erbracht. Um mit der Erfahrung besser im Einklang zu bleiben, wurde vom Verfasser seinerzeit die Hypothese aufgestellt, daß die Elektronenbefreiung an den Alkalimetallatomen durch die Wärmestrahlung erfolge. Durch die Experimente von Elster und Geitel, welche zeigten, daß ultrarote Strahlung Elektronenauslösung an festen Alkalimetallschichten bewirke, war diese Hypothese nahe gelegt. Wenn auch die ultrarote Strahlung allein im Elementarprozeß nicht die Ablösung eines Elektrons hervorzurufen imstande war, so erschien es doch möglich, daß durch Überlagerung von Strahlung und kinetischer Energie, die zur Ablösung des Elektrons notwendige Elementarenergie erreicht würde, daß also die kinetische Energie die Hebung des Elektrons bis zur 2_p-Bahn bewirke und daß die ultrarote Einstrahlung die Ablösungsarbeit übernimmt. Diese Theorie führte zwar zu Beziehungen, welche die Gültigkeit von Ohmschem Gesetz und Arrheniusschem Gesetz gleichzeitig enthielten, bedurfte aber der Annahme einer Oberflächenionisation zur Erklärung des vom Verfasser gefundenen Gesetzes, nach welchem die Verschiebungsgeschwindigkeit $[\bar{K}_2 = \beta K_2]$ (vgl. unten § 4) des negativen Trägers der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalles proportional ist (vgl. § 13), so daß $\bar{K}_2 \sqrt{A} =$ const. ist.

Beide Theorien, Nähewirkung und lichtelektrische erkannten nicht den wesentlichen Punkt, welcher die Frage der Ionisation beherrscht, nämlich die Abhängigkeit der Ionisationskonstanten des Gases von der Zahl der im Gase quantenmäßig auftretenden Elementarprozesse. Dieser ist erst von Saha richtig erkannt worden: *Sowohl Strahlung wie Nähewirkung wirken im Temperaturgleichgewicht in der Flamme, also sowohl Lenardscher Ansatz (allerdings mit ausschlaggebender Hinzunahme der Nähewirkung von Metall- und neutralen Atomen) wie die Strahlung.* Eine Trennung ist unmöglich, da die Höhe der Temperatur das Gleichgewicht beider festlegt, und nur die Ablösungsarbeit bestimmend für den Dissoziationsgrad wird, unabhängig davon, ob Strahlung oder Zusammenstoß das $h\nu$ für die Abtrennungsarbeit liefert.

---

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 521. 1916; Handb. d. Radiol. IV. S. 731. Vgl. auch A. Becker, Grätz-Handb. S. 507.

[2]) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74. S. 461. 1924; Dissertation, Heidelberg 1923.

2. Wenn nun auch die Sahasche Theorie der Temperaturionisation auf Grund der Thermodynamik unter Einführung der durch die Ionisierungsarbeit bestimmten Energieelemente an die Stelle der bisherigen Theorien zu treten hat, so bleibt doch für das einmal erzeugte Ion oder Elektron die Kinematik erhalten, die bestimmt wird durch Masse und Ladung, Stoßzahl und Wiedervereinigungskoeffizient, Beweglichkeit und Ladungszahl (vgl. § 4).

Vor allem die durch Lenard eingeführte Ladungszahl ist von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Vorgänge in der Flamme. Wilson und Noyes, die das Verdienst haben, zuerst die Sahasche Theorie auf die Probleme der Flammenleitung angewendet zu haben, setzten die Ladungszahl bei Änderung des Salzes, der Konzentration usw. konstant und nahmen eine mittlere Beweglichkeit bei ihren Berechnungen an. Hierdurch aber wird dem tieferen Verständnis der Erscheinungen ein Riegel vorgeschoben; es wird aus folgenden überzeugend hervorgehen, daß die theoretische Beherrschung der Ladungszahl den Schlüssel für das Verstehen der sonst heterogen erscheinenden Beobachtungen liefert.

Die bisherige Theorie der Ladungszahl, einschließlich der des Verfassers, hatte wesentlich die Änderungen der Ladung der wandernden Teilchen einer Untersuchung unterzogen. Hierdurch ist eine der Hauptlücken und Fehlschläge in ihrer Verwendbarkeit bedingt, die prinzipiell ist, ganz abgesehen von der Frage der Richtigkeit der bisherigen Formeln. *Eine der wesentlichsten Grundlagen vorliegender Arbeit ist die Trennung* *der Ladungszahl in zwei Teile. Der eine enthält den Bruchteil der Zeit, während der die Träger ihre Ladung und ihre einfachste Grundform unbelastet behalten, der andere den Bruchteil der Zeit während der Anlagerungen an die Grundform, nämlich das Elektron bzw. das positiv geladene Atom stattfinden.*

Gang der Untersuchung.

3. *Der Gang der Untersuchung* ist nun der folgende: Das I. Kap. enthält den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Verschiebung in Flammengasen in der Theorie und im Experiment (§ 4—8). Der Zusammenhang der Ladungszahl mit dem Atomgewicht, der Rekombinationszahl und der Konzentration wird in dem II. Kapitel neu abgeleitet, nachdem in § 9 die bisherigen Ableitungen kritisch behandelt wurden. Wesentlich ist die Trennung der Ladungszahl in 2 Komponenten, deren eine veränderte Masse aufweist (§ 10, 11). Die neu erhaltene Beziehung (§ 12) ergibt sich diametral verschieden von der Lenardschen Beziehung; mit der aus der lichtelektrischen Theorie seiner Zeit von mir erhaltenen Formel zeigt sie nur Übereinstimmung in Hinsicht der Konzentration. Das einwandfreie experimentelle Material erscheint im Einklang mit der neu erhaltenen Beziehung sowohl das Arrheniussche Gesetz, wie die Smithell-Wilson-Dawsonsche Beziehung der Abhängigkeit der Charakteristik vom Atomgewicht, wie das Marx-Moreausche Quadratwurzelgesetz, und die Leitfähigkeitsregel des Hrn. Zachmann (§ 13). Vorausschickend ist gezeigt, daß die die Richtigkeit der früheren Messungen bestreitende Arbeit von Wilckens[1]) auf einem Trugschluß bei Deutung seines experimentellen Materials beruht, hervorgebracht durch so verfehlte Einschätzung des wirklich wirksamen Feldes, daß selbst die Gewinnung einer Grenze der Verschiebungsgeschwindigkeit βK_2 des negativen Trägers aus den Wilckensschen Versuchen kaum möglich erscheint. — Die zahlenmäßige Bestimmung der Ladungszahl und ihrer zwei Komponenten erfolgt (§ 14) aus der Messung der Leitfähigkeit und der Verschiebung einerseits, der Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Nernstschen Gleichung für die Reaktionsisotherme

---

[1]) Ernst Wilckens, Dissertation, Heidelberg 1914; gedruckt 1916 bei Berkenbusch.

andererseits. In § 15 sind die Voraussetzungen der Anwendungsmöglichkeit der **Sahaschen** Theorie festgelegt. Um letztere Bestimmung ausführen zu können, muß erst die Dissoziation des Dampfes in Metallatome berechnet werden, und darauf die Dissoziation der letzteren in Elektronen und Ionen (§ 18).

Die Herren **Wilson** und **Noyes** hatten die bei der Dissoziationsberechnung des Dampfes auftretende Schwierigkeit dadurch zu umgehen gesucht, daß sie den Dissoziationsgrad des Dampfes gleich 1 setzten. Diese Behelfsannahme trifft keineswegs zu. In ihrer Ausschaltung liegt die Schwierigkeit. In der Reaktionsisotherme der zwei-atomigen Dämpfe sind nämlich lediglich die chemischen Konstanten berechenbar. Die spezifischen Wärmen c_p aber sind ebenso unbekannt wie der gesuchte Dissoziationsgrad y. In der Reaktionsisotherme der einatomigen tritt als einzige Unbekannte der Dissoziationsgrad x der Metallatome auf. Man hat also für die drei Unbekannten x, y, c_p zunächst nur die zwei Gleichungen der Reaktionsthermen. Es tritt jedoch als weitere Bestimmungsgleichung die generelle Beziehung hinzu, welche im ersten Teil dieser Arbeit (§ 14) zwischen Ladungszahl und Dissoziationsgrad erhalten wird und für letzteren $x\,y/\sqrt{A} =$ const. ergibt, wenn A das Atomgewicht bedeutet. Man erhält so drei *simultan* geltende Gleichungen, in denen c_p so zu bestimmen ist, daß das sich ergebende y und x der beiden Reaktionsisothermen der generellen Beziehung $x\,y/\sqrt{A} =$ const. genügt (§ 18). Die spezifischen Wärmen c_p und ihr Gang mit dem Atomgewicht, die sich so ergeben, liegen völlig innerhalb der Grenzen, welche man nach ausgeführten Messungen an ähnlichen Dämpfen erwarten kann. Der Spielraum für die Wahl der c_p ist sehr gering und liegt innerhalb der zweiten Dezimale, weil die spezifischen Wärmen exponentiell in die Berechnung des Dissoziationsgrades eingehen. Man erhält alsdann (Kap. III, § 20) quantitativ aus dem experimentellen Material die beiden Komponenten (§ 11) der Wechselzahl β_0 und β_M, den Emissivitätskoeffizienten der Alkaliatome q, und das reziproke Produkt aus Rekombinationskonstanten und Dauer des neutralen Zustandes a/α für die negativen Träger der Alkaliflammen.

Für die Leitfähigkeit der reinen Flamme (§ 20) läßt sich zeigen, daß ein Wechsel der Ladung des Trägers nicht stattfindet. Nimmt man die aus den Messungen an Alkaliflammen hergeleitete Konstante a/α als allgemein in der Flamme gültig an, so ergeben die Messungen der Leitfähigkeit der reinen Flamme die Möglichkeit unabhängiger Berechnung der Größe der Verschiebung der negativen Träger. Wird dies durchgeführt, so zeigt sich quantitativ die Richtigkeit der von Marx und von Moreau erhaltenen Verschiebungszahl.

Für die positiven Träger werden alsdann unter Zugrundelegung des konstanten Wertes, den da Andrade und Wilson erhalten haben (§ 22), die Ladezahlen der negativen Träger zur Berechnung der Komponenten der Ladungszahlen für freien und belasteten Zustand und die Zahl der belastenden Moleküle berechnet.

I. Die „Beweglichkeit“ und die „Verschiebung“ in Flammengasen.

Allgemeines.

4. In der Flamme sind die Träger der positiven Elektrizität im allgemeinen nicht Atome mit dauernder Ladung, sondern Metallatome, die in stetem Wechsel zwischen neutralem und geladenen Zustande sich befinden. Die Metallatome verlieren fortgesetzt Elektronen und nehmen sie wieder auf. Derselbe Wechsel der Ladung erfolgt im Gebiete ohne Ladungsüberschuß dann selbstverständlich auch für die Elektronen; auch diese sind in stetem Wechsel zwischen freiem Zustande und dem durch positive Ladung des Metallatoms neutralisierten.

Ist Δ_W die Dauer des wanderungsfähigen, Δ_N die des neutralen Zustandes, so wollen wir, wie Lenard[1]), als „Ladungszahl“ bezeichnen

$$\beta = \frac{\Delta_W}{\Delta_N}, \tag{1}$$

β bezeichnet erstens den Bruchteil der Zeit, während der ein Metallatom geladen ist, und zweitens den Bruchteil der Zahl der Atome, die gleichzeitig geladen sind.

Die Methoden der direkten Geschwindigkeitsmessung, die in der Flamme ausgeführt wurden, messen die Feldstärken, welche notwendig sind, um einen Träger gegen die Flammenströmung oder senkrecht zu ihr von der Stelle seiner Entstehung bis zur Meßelektrode zu treiben. Diese Methoden messen nur dann definierte Beweglichkeiten, wenn die wandernden Träger auf der Beobachtungsstrecke konstante Ladung und konstante Masse haben.

---

[1]) Ph. Lenard, Heidelb. Ak. A. 17. S. 25ff. 1914.

Wechselt die Ladung auf dem Beobachtungsweg sehr häufig, so wird dadurch die wirkliche Beweglichkeit eines Trägers um den Faktor β verändert. *Wir wollen die Größe βK, die gemessen wird, als „Verschiebung" bezeichnen.* Ist β gleich 1, so ist die Verschiebung identisch mit der Beweglichkeit K; K bezieht sich aber bei Wechsel der Masse auf eine direkt nicht existierende, nämlich eine mittlere Masse (vgl. § 10).

Kennt man die Dichte und Geschwindigkeit der Flammengase einerseits, die Molekulargröße des wandernden Trägers von konstanter Ladung und Masse andererseits, so muß sich die Beweglichkeit in Übereinstimmung mit den aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Formeln ergeben. Ist dies nicht der Fall, sind jedoch Anhaltspunkte vorhanden, daß der wandernde Träger eine Grundform hat, die er zeitweilig verändert, etwa ein Elektron ist, das zeitweilig zum Ion wird, oder zeitweilig neutralisiert ist, so läßt sich unter gewissen Bedingungen aus der Beobachtung der gemessenen Verschiebung der Leitfähigkeit und dem Dissoziationsgrad auf die Größe des Trägers, seinen Ladungswechsel und seinen Massenwechsel schließen.

5. *Die Messung der Verschiebung.* Wird die Verschiebung durch elektrische Gegen- oder Querfelder gemessen, so sind diejenigen Träger, welche bei Steigerung des elektrischen Feldes den Auftrieb der Flamme zuerst überwinden, natürlich die schnellsten; ob man von ihnen annehmen kann, daß sie auf ihrem Wege zur Auffangelektrode sehr häufig kurze Zeit neutralisiert waren oder weniger häufig, aber längere Zeit, ist experimentell unterscheidbar. Im ersten Fall ist die gemessene Verschiebung von der Länge des Weges unabhängig, wenn die Feldstärke, die senkrecht zur Flammenströmung wirkt, konstant bleibt, im zweiten Falle nicht. Bei den Experimenten, die in folgendem verwertet werden, ist der erstere Fall erfüllt. Bei vertikalen Elektroden ist die Bahn bei dauernder Ladung des Trägers eine schräg nach oben gerichtete Grade, welche die resultierende ist aus horizontaler

Feldkomponente und vertikal nach oben gerichteter Druckkomponente der Flammengase. Tritt häufige Neutralisierung ein, so wird während der Dauer derselben die horizontale Komponente unwirksam und der Weg des Teilchens ist bei zeitweiliger Neutralisierung ein treppenförmiger, bei welchem vertikale Strecken die schrägen Bahnstrecken unterbrechen. Tritt bei konstanter Ladung zeitweilige Belastung auf, so ist die zurückgelegte Strecke ebenfalls treppenförmig, die Treppe setzt sich aber dann aus schrägen Teilen zusammen, welche während der Belastung geringere Steilheit zeigen, als ohne Belastung. Da die Beweglichkeit des Flammenmoleküls der Größenordnung nach etwa $^1/_{4000}$ derjenigen des Elektrons ist, so wird es für die negative Verschiebung nicht sehr viel ausmachen, ob das Elektron angelagert als Träger weiterwandert, oder durch Neutralisation überhaupt ausgeschaltet ist, wenn die Zeit, während der es mit Belastung wandert, zu der Zeit hinzugerechnet wird, während der es neutralisiert ist. Die Verschiebung, welche die Messung für die im Felde 1 ankommenden negativen Träger bei der Konzentration n bestimmt, wenn sehr häufige Wechsel stattfinden, ist im allgemeinen eine Funktion der Beweglichkeit einer Masseneinheit, welche selbst nicht existiert, sondern einen Mittelwert aus der Masse des Elektrons und der des Flammenmoleküls darstellt. Wenn

v die Flammengeschwindigkeit,
d der Elektrodenabstand,
X die Feldstärke,
h die Höhe der Auffangelektrode

ist, so ist bei dauernder Ladung, wie leicht ersichtlich,

$$K = \frac{v\,d}{X\,h}. \tag{2}$$

Findet Neutralisierung auf dem Wege zwischen den Elektroden statt, so muß das Feld, um Beweglichkeiten zu ergeben, so groß sein, daß

$$K = \frac{d}{\Delta_W X} \tag{3}$$

ist, wenn Δ_W die Dauer des von keiner Neutralisierung unterbrochenen wanderungsfähigem Zustande ist. Ist das Feld kleiner, als dieser Bestimmungsgleichung entspricht, so würde die Messung in keiner Beziehung zur Beweglichkeit stehen.

Das gleiche tritt auch dann ein, wenn der Ladungswechsel nicht sehr häufig stattfindet. Durch die Formel (2) wird dann keine eindeutige, von der Änderung des Abstandes d und der entsprechenden des X unabhängige Größe K erhalten.

Ist die Dauer des negativen Zustandes und ebenso die des neutralen aber sehr schnell wechselnd, so wird durch eine solche Messung die *Verschiebung* direkt gemessen und man hat

$$\beta K = \frac{v\,d}{X h}, \tag{4}$$

wo βK wieder unabhängig von d und X ist, bei gleichzeitiger direkt proportionaler Änderung beider. Die Häufigkeit der Ladungswechsel und die Verweilzeiten der Metallatome im Ionenzustand in der Flamme sind unbekannt. Dagegen sind für den Resonanzzustand des Alkaliatoms ($2p_i$) die Verweilzeiten bekannt. Die Wechsel zwischen Resonanzzustand und Grundzustand lassen sich für diesen Fall bestimmen und es ergibt sich z. B. für das Kaliumatom in der Flamme ein etwa 2890 maliger Wechsel beider Zustände in der Sekunde. Die Erscheinungen in der Flamme deuten darauf hin, daß man auch für die Wechsel der Ladungen sehr große Zahlen annehmen muß. Über die Häufigkeit der Wechsel gibt aber die Ladungszahl β keine Auskunft. Nur wenn sie häufig ist, gilt obige Gleichung (4).

Kritik der vorliegenden Messungen.

6. Hier sind einige Bemerkungen über derartige Geschwindigkeitsmessungen einzuschieben. Bei der Kleinheit der linearen Felder, welche hier in Betracht kommen, stößt die direkte Messung der Feldstärke mittels Sonden auf außerordentliche Schwierigkeiten. Bei **Moreau**[1]) ist das Feld immerhin noch etwa 0,1—0,2 Volt/cm, bei **Wilckens** verschwinden die Felder in der Mitte zum Teil vollkommen. Die Feldmessung mittels Sonden in der Flamme ist von **Wilckens** noch ohne die Vorsichtsmaßregeln angestellt, durch die Herr **Zachmann** 10 Jahre später eine Genauigkeit von nur etwa 15% erreichte, obwohl bei ihm etwa 10 mal größere Gefälle in Betracht kommen. So wurde bei **Wilckens** die Korrektion für die Eigenspannung der Sonden,

---

1) G. **Moreau**, Ann. d. Ch. u. d. Phys. (7.) **30.** 1903.

die zeitlich und von Ort zu Ort wechselt, für zwei zusammengehörige Punkte nicht unmittelbar hintereinander gemessen, und ähnliches mehr (vgl. Dissertation Wilckens, S. 9).

Die Messung von Moreau hat die Sondenmessung auch bei den stärkeren Feldern umgangen und die Feldstärke durch lineare Extrapolation der Stromspannungscharakteristik ermittelt, worauf näher hier nicht eingegangen werden kann. Bei den Messungen des Hall-Effektes waren die Felder mehrere Volt/cm, also ganz leicht zu bestimmen. Die Ergebnisse der Hall-Effektmessungen sind nun in völliger Übereinstimmung mit den Moreauschen Zahlen (vgl. Tab. 4 dieser Arbeit). Das spricht für letztere Zahlen. Beide aber unterscheiden sich um den Faktor 8 von denen nach der Moreauschen Methode aber mit Sondenmessung erhaltenen von Wilckens. Nun lieferte die Sondenmessung bei Wilckens Abfallkurven, deren mittlere Stücke, wie erwähnt, eine sicher angebbare Neigung nicht erkennen lassen. Die angegebene Neigung ist erst durch Auswertung der Feldbeobachtungen errechnet, die folgendermaßen geschah: Aus dem Spannungsabfall wurde für jeden Punkt im Abstand x das Feld X_x ermittelt und der reziproke Wert $1/X_x$ als Ordinate gegen den Abstand x des Meßpunktes von der Salzflamme aufgetragen. Dann liefert die eingeschlossene Fläche das Integral $\int\limits_0^d \frac{dx}{X_x}$, wenn d die Strecke ist, welche die Träger zurücklegen. $d \Big/ \int\limits_0^d \frac{dx}{X_x}$ ist dann das mittlere Feld. — Wird nun eine Feldverteilung verwendet, die in der Mitte zwischen den Elektroden bis auf Null oder nahezu Null abebbt, in der Nähe der Auffangelektrode aber größere Werte erreicht, so werden über die Elektrodenmitte die Träger, wenn überhaupt, nur durch Diffusion zur Auffangelektrode kommen können. Dann darf man das Integral erst von jenseits des Nullpunktes des Feldes in Ansatz bringen, da keine Feldwirkung an der Stelle des Feldes 0 stattfindet. Diese Verhältnisse liegen aber bei den Messungen des Herrn Wilckens vor:

Um ein Beispiel aus den Kurvenbildern des Herrn Wilckens anzuführen, greifen wir auf S. 11 der Dissertation den Potentialabfall bei 0,8 Volt Klemmenspannung heraus. Wir verfolgen die Potentialmessung, von der Anode kommend, zur Kathode. Normalerweise wird das Potential immer negativer werden, je mehr man sich von der Anode entfernt. Im Gegensatz dazu findet Herr Wilckens den Potentialwert in 13 mm Abstand von der Anode deutlich positiver als den in 7 mm Abstand. Von 15 mm bis 19 mm Anodenabstand findet dann eine geringe normale Verringerung des Potentials statt. Der bei 20 mm gemessene Potentialwert ist aber wieder identisch mit dem bei 15 mm gemessenen und nimmt weiterhin relativ beträchtlich zu, wird also mit Annäherung an die Kathode mehr und mehr positiv, um erst wieder jenseits 21 mm einen normalen Abfall aufzuweisen. *Die nackte Beobachtung des Herrn Wilkens zeigt also an 2 Stellen (bei 13 mm und bei 21 mm) nicht nur Konstanz des Gradienten sondern sogar Umkehr desselben.* Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten der Abfallkurven bei Zerstäubung von $^1/_1$ n. NaCl bei 1 Volt Klemmenspannung; dort ist in 22 mm Abstand von der Anode das Potential positiver als in 4 mm Abstand von der Anode! Qualitativ gleichartiges findet sich wohl bei fast allen Kurven der Dissertation.

Entweder man schließt aus den Beobachtungen, daß das Kraftfeld ganz unterbrochen ist, oder daß es streckenweise sich umkehrt oder daß es infolge der Größe der Beobachtungsfehler überhaupt nicht angebbar ist. In keinem Falle darf man das Feld über die Stellen herüber als wirkend ansetzen, auf denen das Feld den Wert 0 oder gar negative Werte erreicht.

Die ankommende Trägermenge wird ganz allgemein unabhängig vom angelegten „mittleren" Felde, wenn das Feld zwischen den Elektroden soweit heruntergeht, daß es gegen das Diffusionsgefälle oder gegen die Aufwärtsbewegung der Flammenströmung völlig zu vernachlässigen ist. — Für die zur Auffangelektrode gelangenden Träger ist dann das Feld von der Salzflamme bis zur Mitte überhaupt nicht mehr maßgebend, sondern nur noch das Feld, das von der Mitte bis an die Auffangelektrode reicht, also das Feld, bis zu dem die Träger durch die Diffusion über die tote Strecke gelangen können. Erhöhend in dieser Richtung wirkt der Umstand, daß die Flammengeschwindigkeit in der Mitte relativ sehr hoch, an den Elektroden relativ klein ist.

Weiter aber wird bei konstanter Salzzufuhr die Stromstärke in der Flamme durch das Minimum des Feldes in der Flamme bestimmt. So lange nicht die Diffusion die soeben beschriebene Rolle übernimmt, würde überhaupt kein Strom durch die Flamme fließen, wenn das Minimum des Feldes bis auf annähernd 0 herunterging.

Bleibt das Minimum des Feldes zwischen den Elektroden unverändert bei Änderung des „mittleren" Feldes, so erscheint die Geschwindigkeit der Träger also als unabhängig vom mittleren Felde, da sich die Änderung des „mittleren Feldes" dann wesentlich durch die Elektrodengefälle vollzieht. Der ankommende Strom ist dann unabhängig von der Größe $\frac{v}{\beta K h}\int_0^d \frac{dx}{X_x}$, welche bei der Moreauschen Anordnung durch den Strom bei der Spannung 0 bestimmt wird und den Wert βK_2 für das Feld liefert.

Wilckens zeigt nun in der Tat, daß bei seiner Anordnung gerade soviel Elektronen *gegen* die aufsteigenden Flammengase ankamen, als *in* Richtung der aufsteigenden Gase, hat aber nicht erkannt, daß dies die Folge des in der Mitte unterbrochenen Feldes ist, und daß der Anodenfall alles aufsaugt, was durch Diffusion in seinen Bereich kommt, und er das wirksame Feld zu niedrig ansetzt, wenn er das Integral über das Gebiet diesseits und jenseits des Gefälles 0 erstreckt. Es erscheint leicht möglich, daß sich aus seinen Versuchen nicht einmal seine „Grenzwerte" der Geschwindigkeiten von 9000 und 12000 cm/Sekunde folgern lassen, auf welche er aus dem „mittleren Felde" schließt. Andererseits ist es aber auch möglich, daß dort, wo die Feldstärke in der Mitte der Flamme hinreichend groß blieb, um gegen die Diffusion in Betracht zu kommen, von **Wilckens** wirklich Verschiebungen βK_2 gemessen wurden. Bei dem von ihm verwendeten Mekerbrenner werden sie wohl wesentlich höher gewesen sein, als bei **Moreau** und den Hall-Effektmessungen, da bei letzteren ebenso wie bei **Zachmanns** Leitfähigkeitsmessungen mit gekühlten Elektroden die Flamme wesentlich abgekühlt war. Die Verschiebung nimmt sehr schnell zu mit steigender Temperatur.[1]) Wird aber die Verschiebung so groß, daß die Vertikalgeschwindigkeit der Flammengase zu vernachlässigen ist gegen die erstere, so nimmt auch gleichzeitig die Diffusion sehr stark zu und die negativen Träger kommen zur Auffangelektrode, wenn zwischen den Elektroden streckenweise das Feld verschwindet. Selbst bei Feldern, bei welchen bei geringerer Verschiebung die Methode des Querfeldes noch verwendbar bleiben würde.

Da wir unten zeigen können, daß bereits bei 1300 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ für die reine Flamme $\beta = 1$ ist, also kein Ladungswechsel stattfindet, so ist wahrscheinlich bereits für Verschiebungen von 5000—6000 die Vertikalbewegung gegen die Diffusionsgeschwindigkeit klein; dann verliert die Methode ihren Sinn.

Die Übereinstimmung der Messung Moreaus mit dem Halleffekt bei kälteren Flammen, und die quantitative Übereinstimmung der Absolutwerte mit Zachmanns Messungen bei ebenfalls kälteren Flammen sprechen durchaus für die geringeren Werte der Verschiebung in letzteren. (Vgl. § 21.) *Die Messungen Moreaus und des Verfassers für die Verschiebung der negativen Träger sind deshalb durch die des Hrn. Wilckens keineswegs widerlegt. Wohl aber scheint es zweifelhaft, ob die Zahlen des Hrn. Wilckens überhaupt eine Bedeutung haben.*

7. Daß andererseits bei der Messung der *positiven* Verschiebung von Moreau das mittlere Feld zu niedrig angenommen wurde, da der Anstieg des Feldes an der Empfangelektrode nicht hinreichend berücksichtigt scheint, so daß $d \Big/ \int\limits_0^d \frac{dx}{X_x}$ tatsächlich höher ist als der von Moreau eingesetzte Wert des mittleren Feldes, ist sehr wahrscheinlich, zumal die hohen Absolutbeträge, die Moreau erhielt, dem Verständnis Schwierigkeiten bereiten würden, die kaum zu erwarten sind. Für die positiven Träger ist diese Korrektion aus dem Grunde mehr ins Gewicht fallend, als für die negativen, weil für die Verschiebung letzterer, infolge der Stärke der Diffusion auf

---

1) G. Moreau, Ann. d. Phys. u. d. Ch. 18. 1909.

sehr kurzen Strecken, die Größe des Gefälles selbst nicht von dem Einfluß ist wie bei positiven mit geringerem Diffusionsgefälle, und vor allem, weil an der Empfangselektrode für die positiven Träger das starke Kathodengefälle, für die negativen Träger aber das schwächere Anodengefälle liegt, während an der Ausgangselektrode (am Fenster) die Salzdiffusion das Gefälle aufhebt. Für den Fall negativer Empfangselektrode fehlt auch die unerläßliche Prüfung auf Feldlinearität, die Moreau für die negativen Träger ausgeführt hat, wie in § 8 gezeigt ist.

Gemessene Verschiebung und Beweglichkeit.

8. Die Elektronen, welche einen sehr häufigen Wechsel auf ihrer Bahnstrecke erleiden, werden also bei Querfeldern einen Zickzackweg ausführen, der sich aus vertikalen und horizontalen Strecken zusammensetzt. Die so erhaltene Verschiebung $\beta K = vd/Xh$ steht in direkter Beziehung zur Beweglichkeit K, welche man bei dauernder Ladung der Träger erhält, wenn die Wechsel so häufig erfolgen, daß Gleichung (4) erfüllt bleibt, bei Änderung der Parameter der Gleichung. Es muß also, selbst auf sehr kleine Änderungen des Elektrodenabstandes d, eine schräge Zickzacklinie, keine schräge Gerade kommen.

Daß in der Tat die Messungen Moreaus dieser Bedingung der Unabhängigkeit von d genügten, möge folgende Tabelle aus Moreaus Arbeit zeigen, erhalten bei Zerstäubung einer Lösung von $^1/_{64}$ n. K.

Tabelle 1.

Einfluß des Abstandes auf die gemessene Verschiebung.

βK_2	1100	1180	1120
d(cm)	2,3	2,2	1,3

und bei einer Lösung von $^1/_{64}$ n-$NaNO_3$.

Tabelle 2.

βK_2	800	790
d(cm)	2,2	1,4

Die gleiche Unabhängigkeit zeigen die Messungen des Halleffektes *bei Änderung des Abstandes* der Hall-Elektroden. Die von Moreau veröffentlichten Tabellen zeigen aber keine derartigen Kontrollmessungen für die positive Verschiebung.

Wichtig ist, daß die Verschiebung, welche unter dieser Voraussetzung durch derartige Experimente mit Vertikalelektroden erhalten wird (vorausgesetzt, daß die Messung an sich einwandfrei ist), diejenige ist, welche in der Stromgleichung

$$i = \beta K_2 q n e X = \bar{K}_2 q n e X \tag{5}$$

auftritt, wo qn die § 10 definierte Bedeutung hat.

II. Berechnung der Ladungszahl.

Die früheren Berechnungen.

Lenard hat aus der Hypothese der Elektronenbefreiung durch Nähewirkung von Metallatom zu Metallatom die Beziehung abgeleitet

$$\beta_L = \varphi \sqrt{\frac{c_m q_m}{\alpha}}, \tag{6}$$

wo β_L der Bruchteil der gleichzeitig positiv geladenen Atome ist, α die Rekombinationskonstante, φ eine chemische Konstante, welche die Zahl der aktiven Metallatome bestimmt, c_m die sekundliche Zahl der Zusammenstöße eines Metallatomes mit seinesgleichen pro Zahl der Metallatome im Kubikzentimeter und q_m die Emissivitätskonstante bezeichnet. Letztere ist die Zahl, die angibt, wieviel Elektronen bei einem Zusammenstoß im Mittel in Freiheit gesetzt werden. Diese Formel enthält keine Abhängigkeit des β von der Konzentration n der Alkaliatome und ist zweifellos *unrichtig*, unter anderem weil die Hypothese der Trägerbildung durch alleinige Nähewirkung zwischen den Metallatomen in der Flamme nicht zutrifft. Da die Emissivitätskonstante q_m wohl sicher dem Atomgewicht proportional angenommen werden kann, würde die Formel ergeben

$$\beta \sim \sqrt{A}. \tag{7}$$

Die Versuche von Zachmann haben die Unrichtigkeit der Konsequenzen der Nähewirkungstheorie von Metall zu Metall experimentell ergeben. (Vgl. oben unter 2.) Zachmann nimmt zur Erklärung der Experimente einen andern Mechanismus für die Elektronenbefreiung in der Flamme an, nämlich die Nähewirkung zwischen Metallatom und Flammenmolekül an Stelle der Metallatome allein. Ist dann n die Zahl der Flammenmoleküle pro Kubikzentimeter und bedeuten die Indices g, die an Stelle der obigen Indices n getreten sind, daß die obigen Definitionen für den Zusammenstoß eines Metallatoms mit einem Flammenmolekül gelten sollen, so wird nach Zachmann

$$\beta_Z = \sqrt{\frac{e_g q_g \varphi N}{\alpha n}} \,. \tag{8}$$

In dieser Beziehung ist die Abhängigkeit des n von der Konzentration diejenige, die von mir früher erhalten wurde[1]), wohl zweifellos richtig. Daß die Abhängigkeit des β von der Konstanten q, die ich auch früher für zutreffend hielt, richtig ist, erscheint mir, wie aus dem folgenden hervorgehen wird, außerordentlich unwahrscheinlich.

Wahrscheinlich ist vielmehr, daß für die Abhängigkeit von q die diametral entgegengesetzte Beziehung gilt, wie sie Herr Lenard und Herr Zachmann in der letzten Veröffentlichung als richtig annehmen. Auf den Grund, weshalb die Zachmannsche Ableitung zu direkter Proportionalität mit q führt, kommen wir weiter unten, § 13 zu sprechen.

Allgemein ist aber, wie bereits oben, darauf hinzuweisen, daß sicher nicht die Zahl der Begegnungen an sich, sondern die Zahl der mit den zur Elektronenbefreiung hinreichenden $h\nu$ versehenen Elementarprozesse die Elektronenemission bedingt. Unabhängig davon, ob die Energiequanten aus Stößen erster oder zweiter Art oder aus der Strahlung stammen. Die Formel für die Ladungszahl, zu der die lichtelektrische Theorie unter bestimmten Annahmen führte, setzte sich aus zwei Komponenten zusammen, von denen die erste durch Volumenionisation selbst, die zweite durch die von den Oberflächenelektronen ausgehende Volumenionisation bedingt war

$$\beta = \sqrt{\frac{q}{n\alpha}\left\{a\frac{v}{p} + K_K\frac{K_1 p}{dq}\right\}} \,. \tag{9}$$

Hier bedeutet n die Konzentration der Salzatome, v die Flammengeschwindigkeit, h die Elektrodenhöhe, X_K den Kathodenfall, K_1 die positive Beweglichkeit, p die Konzentration im Polarisationsgebiete der Kathode, d den Elektrodenabstand, $q_1\alpha$ haben die analoge Bedeutung wie oben.

---

1) E. Marx, Handb. d. Radiol IV. S. 712.

Die Gründe, welche zu der Hinzunahme des zweiten Gliedes führten[1]), interessieren nicht mehr, da durch die folgende Neuberechnung (§ 10) die Aufstellung der Formel überholt ist.

Die Komponenten der Ladungszahl und ihr Einfluß auf die positive und negative Verschiebung.

10. Die Bezeichnung Träger wird in folgendem für jede wanderungsfähige Einheit benutzt. Ist der negative Träger frei, so ist er das Elektron. Ist der positive frei, so ist er das Metallatom. Es sei

n die Zahl der Metallatome,

qn die mittlere Anzahl der vorübergehend dissoziierten Metallatome; q ist der Dissoziationsgrad, wenn keine Ladungswechsel stattfinden. q bezeichnen auch wir als „Emissivitätskoeffizienten" der Alkaliatome.

$\beta q n$ die mittlere Anzahl *gleichzeitig* vorhandener negativer Ladungen/cm^3. βq ist also der Dissoziationsgrad bei vorhandener Ladungszahl β.

β ist ein echter Bruch, der zusammengesetzt ist aus dem Bruchteil β_0 der vorübergehend auftretenden Ladungen qn, welcher aus freien Elektronen besteht und dem Bruchteil β_M derjenigen Elektronen, welcher an Flammenmoleküle angelagert ist.

β ist also der Bruchteil der Zeit, während der ein bestimmter Träger entweder frei oder angelagert ist, und gleichzeitig ist β der Bruchteil der Zahl der Atome, die *gleichzeitig* geladen sind. Dann ist

$$\beta = \beta_0 + \beta_M . \tag{10}$$

Der Koeffizient der Verschiebung β setzt sich also aus dem Koeffizienten der Beweglichkeit des freien Elektrons K_0 und dem des angelagerten K_M zusammen. Der genauere Ausdruck der Verschiebung ist dann in dem durch negative Träger getragenen Strom

$$\beta K_2 = \beta_0 K_0 + \beta_M K_M . \tag{11}$$

---

[1]) E. **Marx**, Handb. IV. I. Aufl. S. 734; Ann. d. Phys. **50.** S. 521. 1916 und **65.** S. 657. 1921.

Einfluß der Komponenten der Ladungszahl β auf die Atomabhängigkeit derselben für positive und negative Träger.

11. Handelt es sich um sehr schwere positive Träger von verschiedenem Gewicht, aber annähernd gleichem Radius, oder ist während der wanderungsfähigen Periode der positive Träger im wesentlichen belastet bis zu gleichem Radius, so wird die Beweglichkeit des Trägers nach den Formeln, aus denen sie sich berechnet, unabhängig von seiner Masse. In diesem Falle wird die Verschiebung für die positiven Träger der Alkalisalze die gleiche Atomabhängigkeit aufweisen, wie für die negativen, weil dann alle positiven Träger sich verhalten als hätten sie gleiche Masse, aber verschiedene Ladungsdauer. — Ist aber die Belastung der positiven Träger von der Dauer des wanderungsfähigen Zustandes abhängig, und überdies die Masse nicht groß genug, um nicht lediglich den Einfluß der Masse des Mediums erkennen zu lassen, so nimmt mit wachsendem β der Bruchteil β_M auf Kosten des Bruchteils β_0 zu. *Dann braucht, trotz der Gleichheit des β für die negativen und positiven Träger, eine vorhandene Atomabhängigkeit des β bei der Verschiebung der positiven Träger nicht zum Ausdruck zu kommen.* Wenn demnach das Experiment ergibt, daß für die positiven Träger die Verschiebung unabhängig vom Atomgewicht ist, während sie für die negative Abhängigkeit zeigt, so kann der Grund hierfür in der Veränderung der Beweglichkeit infolge des mit zunehmender Clusterbildung zunehmendem Radius des Trägers liegen. Die Ladungszahl β selbst ist trotzdem identisch mit der der negativen und proportional mit $1/\sqrt{A}$ (vgl. § 22).

Der Unterschied, den die Komponente β_M für positive Träger einerseits, für die Elektronen andererseits auf die Größe der Verschiebung hat, ist denkbar groß, denn für die Elektronen wirkt die Belastung nahezu wie eine Ausschaltung durch Neutralisation, da die Beweglichkeit sofort auf etwa ein tausendstel herabgesetzt wird, deshalb wird im wesentlichen β_0 die Verschiebung bestimmen; für positive Träger ist sie von um so geringerem Einfluß auf die Beweglichkeit, je schwerer der Träger ist und je weniger durch eine neue Anlagerung der Durchmesser verändert wird, da bei schweren Trägern die Beweglichkeit keine Funktion der Masse derselben ist und nur vom Durchmesser abhängt. Man kann aus einer für die positiven Träger festgestellten Atomabhängigkeit der Verschiebung deshalb weder etwas bestimmtes aussagen über die Beweglichkeit des Elektrons in der Flamme, noch über die Beweglichkeit des an ein Flammenmolekül angelagerten Elektrons.

Nur wenn β_M klein gegen β_0 ist, ist β die Wechselzahl des Elektrons. Im allgemeinen aber ist die negative Verschiebung βK_2, die wir auch $\overline{K_2}$ schreiben wollen. *Der Koeffizient β ist also nicht der Verschiebungskoeffizient der Beweglichkeit des Elektrons in der Flamme, sondern ein Verschiebungskoeffizient, der sich auf zwei ganz verschiedene Beweglichkeiten, die des angelagerten und die des freien Elektrons bezieht*, die sich etwa wie 1 : 40000 verhalten. Der für die negativen Träger festgestellte Koeffizient β ist der Koeffizient der Beweglichkeit eines dauernd *gar nicht existierenden* Trägers, der jeden Wert zwischen K_0 und K_M haben kann.

Der Bruchteil der Zeit, während welcher ein positiver Träger neutralisiert ist, ist gleich dem Bruchteil der Zeit, während der ein negativer Träger neutralisiert ist. Der Koeffizient β der negativen Verschiebung ist gegeben durch

$$\beta = \beta_{0-} + \beta_{M-} = 1 - \beta_a,$$

wenn β_a der Bruchteil der Zeit ist, während der der Träger durch Neutralisation ausgeschaltet ist, so ist auch

$$\beta_+ = 1 - \beta_a = \beta.$$

Wenn nun aber auch der Koeffizient β der gleiche für positive wie für negative Träger ist, so werden die Komponenten, aus denen β entsteht, nämlich der Bruchteil der Zeit, während der sich der Träger frei bewegt, das ist β_0, und der Bruchteil, während der er sich belastet bewegt, β_M ganz verschieden für die positive und negativen Trägern sein. Es ist also allgemein

$$\beta_{0-} \lesseqgtr \beta_{0+} \quad \text{und} \quad \beta_{M-} \lesseqgtr \beta_{M+}.$$

Ableitung der Abhängigkeit des Verschiebungskoeffizienten vom Atomgewicht des Alkalimetalls und von der Konzentration.

12. Die primär in der Flamme entstehenden negativen Träger sind stets Elektronen. Setzt man nun die im cm³ bei

konstantem Druck und konstanter Temperatur freiwerdenden Elektronen proportional der Zahl der nicht dissoziierten Metallatome, wie im Elementaransatz der Elektrolyse, nimmt man also eine Reaktion erster Ordnung an, und bezeichnet den Proportionalitätsfaktor mit a, so werden

$$a\,n\,q(1-\beta) \tag{12}$$

Elektronen in der Sekunde erzeugt, wobei $\beta = \beta_0 + \beta_M$ ist. Denn es ist zu beachten, daß nicht nur durch die gleichzeitig freien Elektronen, sondern auch durch die gleichzeitig angelagerten, die Zahl der von den Metallatomen abgespaltenen Elektronen bestimmt wird. Der Ansatz läßt es offen, ob die Elektronenerzeugung bedingt ist durch den Stoß der Metallatome mit den Flammenmolekülen, oder durch die Temperaturstrahlung oder durch gemeinsame Einwirkung beider entsprechend dem termodynamischen Gleichgewicht, das die Sahasche Theorie für die Elektronenbefreiung als bestimmend annimmt. Der Ansatz schließt aber aus, daß die Elektronenbefreiung wesentlich bedingt ist durch Nähewirkung gleichartiger Metallatome oder durch die Eigenstrahlung der Metallatome. Es verschwinden durch Rekombination im Gebiete linearen Gefälles

$$\alpha\,\beta^2 n^2 q^2,$$

wenn α die Rekombinationskonstante ist. Im stationären Zustande verschwinden ebenso viele wie entstehen, also ist

$$a\,n\,q(1-\beta) = \alpha\,\beta^2 n^2 q^2. \tag{13}$$

Ist β klein gegen 1, so wird

$$\underline{\beta = \sqrt{\frac{a}{\alpha\,n\,q}}}\,. \tag{14}$$

Diesen Weg der Ableitung hatte ich seiner Zeit bei Aufstellung der lichtelektrischen Theorie, als den nächstliegenden, wiederholt einzuschlagen versucht, ihn aber immer wieder verworfen, weil es schien, daß die zum Koeffizienten q (q ist $\sim \Delta$) umgekehrte Proportionalität des β im Widerspruch mit allen experimentellen Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung bei Volumenionisation wäre. Zwar zeigte es sich bereits früher, daß die umgekehrte Proportionalität des β mit $\sqrt{q}$ in direkter

Übereinstimmung mit meinem Quadratwurzelgesetz der negativen Verschiebung ist nach dem $\overline{K}_2 \sqrt{A} = \text{const}$ ist. Da aber vor allem die Experimente von Smithsells, Wilson und Dawson hiermit im Gegensatz zu stehen schienen, glaubte ich mich der von Lenard vertretenen Ansicht, daß $\beta \sim \sqrt{q}$ sei, anschließen zu müssen. Wesentlich ist nun, daß hier gezeigt werden wird, daß außer allen anderen Experimenten der Leitfähigkeitsmessung auch die letztgenannten Experimente für $\beta \sim 1/\sqrt{q}$ sprechen. Bei vertiefter Diskussion der von den drei Forschern gefundenen empirischen Regeln.

Wir müssen zunächst die beiden Koeffizienten a und α einer Betrachtung in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Atomgewicht unterziehen. Die Bedeutung des α ist leicht ersichtlich. Da nach 1

$$\beta = \frac{\varDelta_W}{\varDelta_N}, \quad \text{wo } \varDelta_W = \frac{\beta q n}{\alpha (\beta q n)^2}$$

ist, folgt

$$\varDelta_N = \frac{1}{\alpha \beta^2 q n} = \frac{1}{a}$$

oder

(15) $$a = 1/\varDelta_N \,.$$

a ist also gleich dem reziproken der Neutralisationszeit, die Größe von α ist nach Langevin

(16) $$\alpha = 4\pi b e (K_1 + K_2) \sim 4\pi b e K_2 \,,$$

wo K_2 die mittlere Beweglichkeit (nicht Verschiebung) des negativen Trägers unabhängig vom Atomgewicht ist, und b der Bruchteil der wirklich statthabenden Rekombinationen zu der Zahl der maximal möglichen bezeichnet. Der Koeffizient b sowohl wie α werden sich kaum wesentlich mit dem Atomgewicht ändern; wenn sie sich aber ändern, so ist naheliegend und wahrscheinlich, daß im Gleichgewicht entsprechend dem Ansatz und Formel (13) a und α sich in gleicher Weise ändert, mithin die Zahl der dissoziierenden Atome mit der Zahl der zur Rekombination gelangenden zunimmt. Die Resultate des Experimentes sind hiermit im Einklang. Der Quotient a/α wird unabhängig vom Atomgewicht sein. Für die Abhängigkeit der Wechselzahl vom Atomgewicht ergibt sich dann angenähert

(17) $$\beta \sqrt{n q} = \text{const} \quad \text{oder} \quad \beta = \text{const}/\sqrt{n q}\,.$$

Ist β nicht klein gegen 1 sondern $\beta = 1$, so ist

$$\frac{\Delta_W}{\Delta_N} = 1 - \frac{a}{\alpha}\,\frac{1}{q\,n} \quad \text{oder} \quad (q\,n)_{\beta=1} = \frac{a}{\alpha}\,. \tag{18}$$

Die Formel (14) *gilt also sowohl für β klein gegen 1 als für $\beta = 1$.*

Übereinstimmung der erhaltenen Formel für β mit den Gesetzen der Flammenleitung.

13. Die Beweglichkeit K ist nach der Lenardschen Formel

$$K = \frac{3}{3+\mu}\left(\frac{4}{\pi}\,\frac{1-\mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu}\right)\frac{e}{\Delta\,\pi\,\sigma^2\,W}\,, \tag{19}$$

wo $\mu = \frac{m}{M+m}$ ist, m ist die Masse des wandernden Teilchens, M die des Medium-Moleküls; Δ ist die Dichte, W die Molekulargeschwindigkeit, σ der Stoßradius, e die Einheitsladung. Die durch die negativen Träger bedingte Leitfähigkeit ist dann

$$\lambda = \beta\,q\,n\,K_2\,e\,, \tag{20}$$

wo $\beta\,q$ sowohl der Dissoziationsgrad der n zerstäubten Salzatome mit der Beweglichkeit K_2 ist, oder $\beta\,K_2 = \overline{K}_2$ die Verschiebung der zeitweise geladen vorhandenen Teilchen $q\,n$.

β hat die Bedeutung, die durch Formel (4) und (14) definiert ist, und K_2 die der Formel (19).

Diese Leitfähigkeit wird mit der wirklich gemessenen nur dann übereinstimmen, wenn die Beweglichkeit der positiven Elektrizitätsträger klein gegen die der negativen angenommen werden kann. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so ist

$$\lambda \sim \sqrt{n\,A}\,K_2\,e\,, \tag{21}$$

denn q ist, wie bereits erwähnt, und wie eine vom Verfasser angestellte Diskussion der Smithells-Wilson-Dawsonschen Darstellungsgleichung der Charakteristik zeigte, proportional dem Atomgewicht.

Es folgt: 1. *das Arrheniussche Gesetz der Proportionalität von λ mit $\sqrt{n}$.* Diese Beziehung ist seit langem so gesichert, daß es nicht notwendig ist, sie hier zu belegen.

2. *die Leitfähigkeit ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht proportional, $\lambda \sim \sqrt{A}$.* Diese Beziehung $\lambda \sim \sqrt{A}$ ist

aber von Hrn. **Zachmann** direkt experimentell erhalten worden. Dies zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 3.

Leitfähigkeit und Atomgewicht.

	Li	Na	K
$^1/_{100}$ n-λ beob.	—	7,5	10
$\lambda/\sqrt{A}$ . . .	1,5	1,55	1,6
$^1/_{10}$ n-λ beob.	8,8	16,5	25
$\lambda/\sqrt{A}$ . . .	3,1	3,42	4

Während aber Hr. **Zachmann** an der Beziehung $\beta \sim \sqrt{A}$ festhält, wurde hier das Reziproke in (14) erhalten und hieraus die experimentelle Beziehung abgeleitet. Die Diskrepanz ist dadurch bedingt, daß bei unserm Ansatz die Zahl der vorhandenen Träger $\beta n q$ und die sich rekombinierende $\alpha \beta^2 n^2 q^2$ gesetzt wurde, während **Zachmann** letztere $\alpha \beta^2 n^2$ setzt.

Als 3. Folgerung aus Formel (19) erhält man direkt $\overline{K}_2 \sqrt{A} = \text{const}$ oder *die Verschiebungsgeschwindigkeit des negativen Trägers ergibt sich der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalles umgekehrt proportional.* Denn da nach der Theorie

$$\overline{K}_2 = \beta K_2 = \frac{K_2}{\sqrt{A}} = \frac{\text{const}}{\sqrt{A}}$$

ist, so muß obige Beziehung erfüllt sein, da ja als negativer Träger entweder das freie Elektron oder das an Flammenmoleküle angelagerte auftritt, also für alle Salzflammen K_2 identisch ist.

Diese Beziehung ist von mir *bei Nachweis linearen Feldes* durch Sondenmessung durch den Halleffekt, von **Moreau** durch die oben erwähnte Geschwindigkeitsmessung erhalten worden. Dies zeigt folgende Tabelle, in welcher R der beobachtete Halleffekt, $[\overline{K}_2 - \overline{K}_1]$ die hieraus erhaltene Differenz der Verschiebungen ist. $\overline{K}_2$ ist unter Annahme von $\overline{K}_1 = 1$ erhalten, $R\sqrt{A}$ und $\overline{K}_2 \sqrt{A}$ zeigen die Gültigkeit der Beziehung.

Darunter ist die Abhängigkeit von der Konzentration und die Übereinstimmung der Messungen des Halleffektes mit denen **Moreaus** angeführt. Der Faktor 0,7 ist theoretisch begründet.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit vom Atomgewicht nach direkter Messung und nach dem Halleffekt.

	Cs	Rb	K	Na	Li	
$\sqrt{A}$	11,58	9,22	6,25	4,80	2,65	
$R\,\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$	172	200	378	506	786	konstante Konzentr. 2 n. Zerst.
$\bar{K}_2 - \bar{K}_1$	306	430	599	781	1179	$\sim 0{,}7\,R$
$R\sqrt{A}$	1983	2495	2364	2430	2079	
$\bar{K}_2\sqrt{A}$	3570	3994	3645	3760	3180	$\bar{K}_1 \sim 1$

Konzentrationsabhängigkeit.
Übereinstimmung zwischen Halleffekt und Moreaus Zahlen.

	Reine Fl.	n/8	n/4	n/2	$2\,n_{[K]}$	$2\,n_{[Na]}$
$0{,}7(\bar{K}_2 - \bar{K}_1)$ Moreau gemessen	945	574	490	430	360	440
R Marx gemessen	900	730	470	380	330	440

Bei beiden Untersuchungen wurde ausdrücklich gezeigt, daß bei Änderungen sämtlicher 4 Parameter der Bestimmungsgleichungen, diese erfüllt blieben.

4. *folgt die Smithells, Wilson, Dawsonsche Beziehung*

$$I - i \sim i^2/A. \tag{22}$$

Diese Beziehung wurde als stärkste Stütze einer direkten Proportionalität von β mit $\sqrt{A}$ zuerst von mir[1]) und dann von Hrn. Becker[2]) angesehen. Im folgenden wird gezeigt, daß bei vertiefter Diskussion nicht β proportional $\sqrt{A}$, sondern β proportional $1/\sqrt{A}$ sich aus (22) ergibt.

12. In (22) bezeichnet J den Stromwert von i, welcher dem Sättigungsansatz der $E-i$-Kurve einer Flammencharakteristik entspricht, d. i. dem Punkt, an welchem die

---

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 538. 1916; 65. S. 671. 1921.

[2]) A. Becker, Grätz Handbuch, a. a. O.

Charakteristik vom Sättigungsansatz in linearen Anstieg des Stromes mit zunehmender Klemmenspannung übergeht, wenn man glühende Elektroden benutzt, mit i den Strom für kleine EMK. Die 3 Forscher erhielten für $E = 0$ bis zu der Spannung, die dem Stromwert J entspricht:

$$J - i = \frac{c\, i^2}{E^2} \sim \frac{i^2}{A} . \tag{23}$$

Für größere EMK. innerhalb $i = 0$ bis $i = J$, dem Gültigkeitsbereich der Formel, gilt demnach, wenn i klein gegen J ist,

$$J \sim \frac{i^2}{A} . \tag{24}$$

J ist nach Definition des (relativen) Sättigungsstroms in Formel (12)

$$J = a\, n\, q (1 - \beta) e . \tag{25}$$

Es wird demnach, wenn a unabhängig vom Atomgewicht ist, und β klein gegen 1 annimmt, demnach auch

$$J \sim q \sim A \quad \text{und ebenso} \quad i \sim A .$$

Beachtet man, daß bei der Messung des J das Hauptspannungsgefälle an der Kathode liegt, so wird man besser schreiben

$$i_{(\text{für starken Kathodenfall})} \sim A .$$

Nach der Wilsonschen Beziehung zwischen der Klemmenspannung E und dem Gefälle an der Kathode einerseits, dem im linearen Spannungsabfall in der Flamme andererseits, ist

$$E = B_1\, i^2 + B_2\, i , \tag{26}$$

wo B_1 sich auf den Kathodenfall B_2 auf das lineare Gefälle bezieht, also ist

$$\frac{i_{(\text{bei starkem Kathodenfall})}}{i_{(\text{bei verschwindendem Kathodenfall})}} = \text{const.} \frac{i^2}{i} .$$

Demnach wird für lineares Gefälle aus der Smithellschen Beziehung folgen:

$$i_{(\text{für lineares Gefälle})} \sim \sqrt{A} , \tag{27}$$

andererseits ist nach Gleichung (5)

$$i_{(\text{für lineares Gefälle})} = \beta\, q\, n\, e\, K_2\, X ,$$

wenn X das Feld ist, oder bei konstantem Gefälle X und konstantem n

$$i \sim \beta q \sim \beta A .$$

Das ist nur verträglich mit (27), der Proportionalität von i_{linear} mit $\sqrt{A}$, wenn

$$\beta \sim 1/\sqrt{A}\,.$$

Also im Einklang mit unserer obigen Ableitung ergibt die Atombeziehung der empirisch festgestellten Stromspannungscharakteristik umgekehrte Proportionalität zwischen β und $\sqrt{A}$.

Bestimmung der Ladungszahl β des negativen Trägers der Flammenleitung und ihrer Komponenten β_0 für das freie, und β_N für das angelagerte Elektron.

14. Ist die Verschiebung $\beta K_2 = \overline{K}_2$ durch Messung bekannt, und die Leitfähigkeit ebenfalls, so ist nach (20)

$$\lambda = \beta q n K_2 e = \frac{\beta q n \overline{K}_2 e}{\beta}\,, \tag{28}$$

nun ist βq der Dissoziationsgrad des zerstäubten Salzes in geladene Metallatome und Elektronen. Wird ein Alkalisalz, sagen wir NaCl, in Lösung zerstäubt, so erfolgt die Dissoziation in der Flamme bis zum Gleichgewicht in 2 Stufen, für die erste Stufe

$$\text{NaCl} \rightleftarrows \text{Na} + \text{Cl}_2/2$$

sei der Dissoziationsgrad der Na-Atome y; für die zweite

$$\text{Na} \rightleftarrows \overset{+}{\text{Na}} + \ominus\,,$$

der Spaltung der Metallatome in Ionen und Elektronen, sei der Dissoziationsgrad x, dann ist

$$\beta q = x y \tag{29}$$

und

$$\underline{\beta = \frac{x y n \overline{K}_2 e}{\lambda}}\,. \tag{30}$$

Der Dissoziationsgrad nimmt nach (29) mit dem Atomgewicht wie $\sqrt{A}$ zu, denn da $\beta \sim \frac{1}{\sqrt{A}}$ und $q \sim A$, folgt:

$$\underline{x y \sim \sqrt{A}}\,. \tag{31}$$

Die Berechnung des Dissoziationsgrades $x y$ erfolgt nach der **Sahaschen** Teorie unter Hinzunahme der Beziehung (31).

Hierauf kommen wir in Kapitel II zurück. Ist auf diese Weise β aus gemessener Verschiebung, gemessener Leitfähigkeit und berechnetem Dissoziationsgrad bestimmt, so ergibt sich aus (10) und (11)

$$\beta_M = \frac{\beta K_0 - \overline{K}_2}{K_0 - K_M}\,. \tag{32}$$

Da K_M für die negativen Träger etwa $^1/_{4000}\, K_0$ ist, so folgt für diese

$$(\beta_M)_- = \beta - \frac{\overline{K}_2}{K_0}\,; \qquad \beta_0 = \frac{\overline{K}_2}{K_0}\,. \tag{33}$$

Nimmt man für die freie gaskinetische Geschwindigkeit des Elektrons $K_0 = 47000$, so berechnet sich β_M und β_0 aus β und der beobachteten Verschiebung. Da $K_2 = \frac{\text{const}}{\sqrt{A}}$ ist, so folgt für die negativen Träger, daß auch für β_0, und da die gleiche Beziehung für β gilt, auch für β_M

$$(\beta_0)_- = \frac{\text{const}'}{\sqrt{A}} \quad \text{und} \quad (\beta_M)_- = \frac{\text{const}''}{\sqrt{A}}\,. \tag{34}$$

Nachdem man β aus (30) erhalten hat, liefert (29) den Emissivitätskoeffizienten

$$q = \frac{x\,y}{\beta} \tag{35}$$

und aus Gleichung (14) erhält man dann

$$\frac{a}{\alpha} = \beta^2 n q = \beta x y n. \tag{36}$$

Bevor im folgenden die Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem Temperaturgleichgewicht durchgeführt wird, sind die Bedingungen und Voraussetzungen, unter denen diese Berechnung im vorliegenden Falle ausgeführt werden kann, kurz festzulegen.

II. Bestimmung des Dissoziationsgrades des zerstäubten Salzes.

Die Grundlage der Sahaschen Theorie und die Voraussetzungen bei ihrer Anwendung auf die Flammenleitung.

15. Die Ionisation wird nach der Bohrschen Theorie durch einen Elementarprozeß erreicht, der dem Atom hin-

reichende Energie erteilt, um wenigstens ein Elektron abzustoßen. Ist die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Energiezustandes unter den vorhandenen Atomen nach den Prinzipien der statistischen Mechanik verteilt, so beträgt das Verhältnis der Atome, die in energiereicheren stationären Zuständen (2), z. B. dem 2p-Zustand, sich befinden, zu denen, die im Grundzustande (1), z. B. (1S) Zustand, sich befinden

$$N_2/N_1 = e^{-\frac{W_2 - W_1}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}; \tag{37}$$

hier bezeichnet $W_2 - W_1 = h\nu$ die Energiedifferenz der beiden betrachteten Zustände, k die **Boltzmann-Plancksche** Konstante (Gaskonstante pro Atom) $h\nu$ das **Plancksche** Energieelement. Vorausgesetzt ist, daß bei der Umwandlung in den energiereicheren Zustand keine Arbeit auf die Bildung von Dissoziationsprodukten und die Änderung ihrer Wärmekapazität verwendet wird. Ist dies der Fall, so reicht die Anwendung der statistischen Gleichungen nicht aus, um die Zahl der Atome im höheren Energiezustand, hier also die der Dissoziationsprodukte, zu bestimmen, und die Berechnung des Gleichgewichtes muß thermodynamisch so erfolgen, daß die Energiebilanz sich auf alle Dissoziationsprodukte erstreckt.

Sahas Theorie geht in diesem Sinne vor. Ihr Grundgedanke besteht darin, daß die Elektronenabspaltung als eine Gasreaktion zu behandeln ist, bei der sich die Elektronen vollkommen verhalten wie ein einatomiges Gas. Für irgendeine konstante Temperatur ist dann das Gleichgewicht gegeben durch die reversible chemische Reaktion

$$\text{Atom} + \text{Ionisierungsarbeit} \rightleftharpoons \text{Ion} + \text{Elektron}.$$

Ein solches chemisches Gleichgewicht läßt sich nach dem **Nernstschen** Wärmesatz berechnen, vorausgesetzt, daß man 1. die Ionisierungsarbeit U, 2. die spezifische Wärme c_p 3. die chemischen Konstanten C der Reaktionsprodukte kennt. Hierbei werden folgende Hypothesen der Theorie zugrunde gelegt.

I. Die Ionisierungsarbeit bzw. die Anregungsarbeit für die Wandlung in einen höheren Quantenzustand ist jeweilig durch das Energieelement $h\nu$ gegeben, welches für die Hebung des Energieniveaus des Atoms in den energiereicheren Zustand durch die Terme des spektralanalytischen Zustandes oder durch die Anregungs- bzw. Ionisationsspannung gegeben ist.

II. Die spezifische Wärme und die chemische Konstante des neutralen Atoms ist die gleiche wie die des Ions. Die spezifischen Wärmen c_p und die chemische Konstante C des Elektronengases ist entsprechend dem Nachweis von v. Laue[1]) die des einatomigen Gases.

III. Die chemische Konstante der Reaktionsgleichung ist gleich der algebraischen Summe der chemischen Konstanten der Produkte. Es ist also die chemische Konstante in der Reaktionsgleichung eines nach der Gleichung

$$A \rightleftharpoons \overset{+}{A} + \ominus$$

reagierenden Gases gleich der chemischen Konstante des Elektrons, da dieselbe für Atom und Ion identisch ist und sich demnach heraushebt.

IV. Die Dissoziationskonstante $\varkappa$ der angegebenen Reaktion des Elektronengases ist für eine konstante Temperatur entsprechend dem Massenwirkungsgesetz nach dem Ansatz von Eggert[2]), wenn p_A, $p_{\overset{+}{A}}$, $p_\ominus$ die Partialdrucke bezeichnen

$$\frac{p_{\overset{+}{A}}\,p_{\ominus}}{p_A} = \varkappa. \tag{38}$$

Der Dissoziationsgrad x läßt sich dann entweder als Bruchteil des Ausgangsdruckes p des zerstäubten Salzes ausdrücken oder als Bruchteil des Druckes *nach* erfolgter Dissoziation P. Die Indizes beziehen sich wie gewöhnlich auf die neutralen Atome bzw. auf die Elektrizitätsträger. Es ist dann

$$p_+ = p_- = xp$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\varkappa = \frac{x^2}{1-x}\,p. \tag{39}$$

Für den Dissoziationsgrad in Bruchteilen von P ist

$$\varkappa = \frac{x^2 P}{1-x^2}\,. \tag{40}$$

---

[1] M. v. Laue, Jahrb. d. dr. Telegr. **16.** S. 199.

[2] J. Eggert, Phys.-Ztschr. **20.** S. 570. 1919.

Die Dissoziationskonstante wird demnach aus der Gleichgewichtsgleichung, der Dissoziationsgrad aus dem bekannten Druck des zerstäubten Salzes in der Flamme erhalten.

Dies ist aber nur dann erfüllt, wenn die Ionisation allein durch die ionisierenden Kräfte bedingt ist, welche bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht sind, also durch die Energie der Gasmoleküle und die schwarze Strahlung, welche das Gas bei der betreffenden Temperatur hat.

Dies sind die im Wesen der Sahaschen Theorie liegenden Grundvoraussetzungen. Sie gelten für ein abgeschlossenes System im statischen Gleichgewicht.

Ist aber das Gleichgewicht *lediglich ein stationäres*, indem die Konzentration von der Nachlieferungsgeschwindigkeit abhängt wie bei Salzzerstäubung in der Flamme, so wird die Konzentration an Elektronen von dem Auftreten von Zwischenreaktionen und ihrer Geschwindigkeit abhängen können.

Nimmt man Zwischenreaktionen an, von denen aus eine Ionisierung erfolgen kann, und jede Bohrsche Bahn kann als solche wirken, so ergibt sich, wie an anderer Stelle gezeigt wird, die Ionisation für jede Zwischenstufe bis maximal auf das Doppelte erhöht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenstufen gewissen Bedingungen genügen.

Die Reaktionsisobare in der Flammenleitung.

16. Die Gleichgewichtsgleichung, die sogenannte Reaktionsisobare, die sich unter obigen Voraussetzungen I—IV ergibt, ist in dekadischen Logarithmen

$$\log \varkappa = -\frac{1}{2{,}302}\,\frac{U}{RT} + \frac{\Sigma c_p}{R}\,\log T + \Sigma C. \tag{41}$$

c_p ist für einatomige Gase $= 2{,}5\,R$. Σc_p ist über alle Reaktionsprodukte zu erstrecken.

Für zweiatomige Gase und Dämpfe liegt c_p etwa zwischen 6,5 und 10. Eine Beziehung zum Atomgewicht die nur einigermaßen die spezifischen Wärmen zu berechnen gestattet, ist nicht bekannt; doch scheint mit zunehmendem Atomgewicht des Metalles für die Chloride die spez. Wärme zuzunehmen.

ΣC ist die algebraische Summe der chemischen Konstanten. Die Bildungswärme U in K-Cal. läßt sich in Volt ausdrücken, durch die Gleichung

$$U = \frac{e V_j L}{300 J}, \tag{42}$$

wo $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., V_j die Ionisierungsspannung, L die Loschmidtsche Zahl pro Mol, J das mechanische Wärmeäquivalent ist. Dann sind

$$23{,}02 \; K\text{-Cal} = 1 \text{ Volt}$$

oder auch

$$\frac{U}{R} = \frac{L e V_j}{R} = \frac{96000 \, V_j}{8{,}316} = 11625 \, V_j; \tag{43}$$

die chemische Konstante einatomiger Gase C_{r_1} ist

$$C_{r_1} = -1{,}60_8 + 1{,}5 \log M, \tag{44}$$

wo M das Atomgewicht bzw. Molekulargewicht des reagierenden Gases ist, $\log M$ den dekadischen Logarithmus bezeichnet. Die chemische Konstante zweiatomiger Gase berechnet sich aus den Trägheitsmomenten P des Moleküls aus der Gleichung[1])

$$C_{r_2} = 38{,}394 + \log P. \tag{45}$$

Die Berechnung von P ist von **Born** und **Heysenberg**[2]) ausgeführt worden (vgl. weiter unten). Für die Ionisation (x) einatomiger Gase und zweiatomiger (y) wird hiernach die Gleichung

$$\begin{cases} \log \varkappa_x = -\dfrac{5048 \, V_{j(x)}}{T} + 2{,}5 \log T - 6{,}56, \\ \log \varkappa_y = -\dfrac{5048 \, V_{j(y)}}{T} + \dfrac{\Sigma c_p}{R} \log T + \Sigma C, \end{cases} \tag{46}$$

wo V_j in Volt, T in absoluter Zählung einzusetzen ist.

Für die Berechnung des Dissoziationsgrades einatomiger Gase (x) sind demnach bei Kenntnis der Ionisierungsarbeit sämtliche Berechnungsdaten, einschließlich spezifischer Wärmen und chemischer Konstanten gegeben.

Für die Berechnung der Dissoziation der Alkalidämpfe (y) *fehlt lediglich die quantitative Kenntnis der spezifischen Wärmen. Ist aber, wie im vorliegenden Falle, die Bestimmung des Dissoziationsgrades durch eine Zusatzbedingung* (31) *eingeschränkt, so müssen sich, falls die* ***Sahasche*** *Theorie in der Flamme erfüllt ist, diese Werte der spezifischen Wärmen durch Hinzunahme der Zusatzbedingung sehr nahe quantitativ bestimmen lassen.*

---

1) L. **Schames**, Phys. Ztschr. **21**. S. 40. 1920.

2) A. **Born** u. W. **Heysenberg**, Z. f. Phys. **23**. S. 406. 1924.

Auf diesem Wege wird in folgendem verfahren. Die Werte, die für die spezifischen Wärmen sich ergeben, liegen vollständig in den Grenzen, die nach bekannten spezifischen Wärmen zu erwarten sind.

Bisherige Versuche der Anwendung der Sahaschen Theorie auf die Flammenleitung.

17. H. A. Wilson und Noyes[1]) haben, wie schon erwähnt, das Verdienst, auf das Problem der Flammenleitung die Sahasche Theorie zuerst angewendet zu haben; sie fanden, daß unter gewissen Voraussetzungen für K, Na, Li angenäherte Übereinstimmung zwischen der auf der Flammenleitung berechneten Dissoziationskonstanten x und der aus der Sahaschen Gleichung berechneten besteht. Für Rb und Cs war die Übereinstimmung weniger gut. Die bedenklichste Annahme, die Wilson und Noyes ihrer Rechnung zugrunde legen, ist die einer für alle negativen Träger in der Flamme in die Rechnung eingehenden gleichen effektiven Verschiebung βK_2 von 2450 cm/sec. Die Ladungszahl, welche beherrschend für die Erkenntnis der Atomgewichtsbeziehungen in der Flamme ist, wird stillschweigend konstant oder 1 gesetzt. Diese Annahme beruht auf einem, mehr gelegentlich, ohne hinreichende Kontrollen angestellten Experiment H. A. Wilsons[2]) über den Halleffekt. Die in Tab. 3 u. 4 wiedergegebenen Messungen hatten im Gegensatz zu denen Wilsons eine seiner Zeit unerwartete, starke Abhängigkeit des gemessenen $\overline{K}_2$ vom Alkalimetall und von der Konzentration ergeben. Wilson stellte seinen Versuch an, um zu zeigen, daß beide Abhängigkeiten nicht existieren: „as it should be, if the negative ions are always electrons“. — Es ist jedoch heute nicht mehr zweifelhaft, daß bei der Flammenwanderung die negativen Träger nur jeweilig kurze Zeit freie Elektronen sind. Dies folgt sowohl aus dem gesamten Beobachtungsmaterial als auch aus dem 40 mal kleineren Wert der gemessenen Verschiebung gegenüber dem aus kinetischen Formeln berechenbaren Verschiebungswert der Elektronen.

---

[1]) A. A. Noyes u. H. A. Wilson, Astrophys. Journ. 57. S. 20. 1923.

[2]) H. A. Wilson, Phys. Rev. 3. S. 375. 1914.

Auch die zweite, stillschweigend gemachte Annahme der vollständigen Dissoziation des Alkalidampfes ist sicher nicht erfüllt, und kann nur bei Vernachlässigung der Unterschiede der Wechselzahl zu annähernden Werten des Dissoziationsgrades führen. Die effektiv in Betracht kommende Verschiebung der negativen Träger, $\overline{K}_2$ hängt sicher vom Atomgewicht und von der Konzentration ab. — Auch muß darauf hingewiesen werden, daß bei **Wilson** und **Noyes** das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Alkaliflammen gesetzt wurde:

$$\mathrm{Li:Na:K:Rb:Cs} = 0{,}28:1:3{,}6:-:6{,}1,$$

während nach **Zachmann** sich ergibt

$$\mathrm{Li:Na:K:Rb:Cs} = 0{,}53:1:1{,}42:2{,}15:2{,}66.$$

Zahlenmaterial zur Berechnung des Dissoziationsgrades aus Sahascher Theorie und der Ladungszahl.

18. Der Berechnung sollen die Leitfähigkeitsmessungen **Zachmanns** zugrunde gelegt werden, welche oben in Tab. 3 bereits angegeben sind.

I. Zerstäubt wurden $^1/_{10}$-Normallösungen der Alkalichloride, welche eine Konzentration

$$n = 6{,}28 \cdot 10^{13}/\mathrm{cm}^3$$

mit einem Partialdruck

$$p_y = 1{,}699 \cdot 10^{-5}$$

der Alkalichloridmoleküle bewirkten. Dann ist nach **Zachmann**

$$\lambda_{(0{,}1\ \mathrm{Na})} = \frac{1}{\Omega} = \frac{92{,}4}{\sqrt{10}} \cdot 10^{-6}.$$

Die Leitfähigkeiten von Li : Na : Ka : Rb : Cs verhalten sich wie die oben am Schlusse des letzten Paragraphen angegebenen Zahlen. Hierbei sind die drei ersten Zahlen direkter Messung, die beiden letzten der Beziehung entnommen, daß die Leitfähigkeiten den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten proportional sind und es ist berücksichtigt, daß nach der Tabelle von **Zachmann** eine um 8% vergrößerte Leitfähigkeit sich ergibt, gegenüber der Quadratwurzelregel.

II. Die Ionisations- und Resonanzspannung der Alkalimetalle sind aus den Grenzen der Hauptserien bzw. aus direkter Messung die folgenden:

Tabelle 5.

Ionisationsspannung (berechnet aus den Grenzen der Hauptserie).

Li	Na	K	Rb	Cs	
5,362	5,111	4,317	4,054	3,878	Volt

III. Die Dissoziationsspannungen der Alkalichloride werden benötigt, um den Dissoziationsgrad y der zerstäubten Lösungen zu berechnen. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen sind von v. Wartenberg[1]) erhalten als Bildungswärmen. Sie sind nach (42) in Volt umgerechnet.

Tabelle 6.

Dissoziationsspannungen der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	
4,21	4,284	4,52	4,56	4,63	Volt

IV. Die chemischen Konstanten der Atome [berechnet nach Formel (44)].

Tabelle 7.

Chemische Konstanten der Atome.

Li	Na	K	Rb	Cs	Cl
$-0,34$	$+0,44$	$+0,782$	$+1,295$	$+1,56$	$+0,732$

V. Die chemischen Konstanten der Moleküle erfordern die Kenntnis der Hauptträgheitsmomente. Diese sind nach Born und Heysenberg[2]) die folgenden:

Tabelle 8.

Hauptträgheitsmomente der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	
0,4	1,21	2,01	2,96	3,69	$\cdot 10^{-38}$

VI. Die chemischen Konstanten ergeben sich dann nach Formel (45) zu:

---

[1]) H. v. Wartenberg u. M. Schulz, Ztschr. f. Elektroch. 27. S. 578. 1921; auch bei H. G. Grimm u. K. F. Hertzfeld, Ztschr. f. Phys. 17. S. 152. 1924 zu finden.

[2]) A. Born u. W. Heisenberg, a. a. O.

Tabelle 9.

Chemische Konstanten (C) der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
− 0,094	+ 0,877	+ 0,699	+ 0,865	+ 0,97

Dieses Konstantenmaterial ist gegeben, um aus der Reaktionsisotherme für 2000° abs. den Dissoziationsgrad der Salze zu bestimmen.

Berechnung von Dissoziationsgrad und Wechselzahl.

19. In folgendem bedeutet der Index A die Beziehung auf das Alkalimetall. Dann gelten nach den Ausführungen des § 16 *simultan* die Bestimmungsgleichungen (31) und (46) für den Dissoziationsgrad xy des Alkalidampfes in $\overset{+}{A}$ und $\ominus$.

$$(47)\begin{cases} \text{I} \log\left(\frac{y^2}{1-y}\cdot 1{,}699\cdot 10^{-5}\right) = -\frac{5048\,K_y}{2000} + \left(5 - \frac{(c_p)_{ACl}}{2}\right) 3{,}301 \\ \qquad\qquad + \{C_{Cl} + C_A - C_{ACl}\}, \\ \text{II} \log\left(\frac{x^2}{1-x}\,y\cdot 1{,}699\cdot 10^{-5}\right) = -\frac{5048\,V_x}{2000} + 1{,}753, \\ \text{III} \log xy \sim \sqrt{A}. \end{cases}$$

Hierin sind unbekannt x, y, $(c_p)_{ACl}$. Alle übrigen Konstanten sind den oben zusammengestellten Tabellen zu entnehmen. Die spezifischen Wärmen c_p der Dämpfe der Alkalichloride sind so zu wählen, daß sie mit steigendem Atomgewicht des Metalles zunehmen und in einer Größenordnung, welche durch die bekannten spezifischen Wärmen ähnlicher zweiatomiger Dämpfe gegeben ist. So sind bekannt die spezifischen Wärmen für

Br_2 = 8,87 (Regnault); 8,84 (Strecker)
Cl_2 = 8,79 („); 8,19 („)
HCl = 6,82 („); 7,08 („).

Nimmt man für $(c_p)_{LiCl}$ *den Wert 6,9 als richtig an, so sind alsdann durch die Simultanität der Gleichungen* (47) *die spezifischen Wärmen eindeutig gegeben und zwar mit voller Genauigkeit der ersten Dezimale, weil die* c_p *exponentiell für den Dissoziationsgrad* xy *zur Geltung kommen.* Man erhält alsdann für den Dissoziationsgrad und die zugehörigen spezifischen Wärmen folgende Tabelle 10 (vgl. S. 36).

Der schwache Gang des $xy/\sqrt{A}$ und der kleine Anstieg zwischen Na und K, der bei einem $c_p = 6{,}9$ für Li und $c_p = 7{,}1$ für Na auftritt, entspricht der beobachteten schnelleren Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht als $\sqrt{A}$ und wurde aus diesem Grunde belassen. Mit $(c_p)_{\mathrm{LiCl}} = 6{,}8$ wird $xy = 2{,}27 \cdot 10^{-4}$ und $xy/\sqrt{A} = 0{,}86$. Und mit $(c_p)_{\mathrm{NaCl}} = 7$ wird $xy = 4{,}38 \cdot 10^{-4}$ und $xy/\sqrt{A} = 0{,}91$. Damit würde also der Gang fortfallen.

Tabelle 10.

Dissoziationskonstante $\varkappa_x$, $\varkappa_y$ bei 2000° abs. und Dissoziationsgrad x, y des ACl-Dampfes in Atome (y); des resultierenden Metalldampfes in Elektronen und Ionen (x) bei $6{,}28 \cdot 10^{13}$ ACl-Molekülen/ccm. xy Dissoziationsgrad des Dampfes in Elektronen, $(c_p)_{\mathrm{ACl}}$ spezifische Wärmen der Alkalidämpfe.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
$\varkappa_y$	107200	49000	11,17	9,2	1,95	$\cdot 10^{-10}$
y	490	400	8,07	7,31	3,38	$\cdot 10^{-3}$
$\varkappa_x$	1,633	7,13	712,9	1875	9572	$\cdot 10^{-12}$
x	0,436	1	69,5	114,5	322	$\cdot 10^{-3}$
xy	2,13	4,00	5,6	8,37	10,8	$\cdot 10^{-4}$
$xy/\sqrt{A}$	0,81	0,83	0,88	0,90	0,91	
$(C_p)_{\mathrm{ACl}}$	6,9	7,1	9	9,2	9,6	

Es ist kaum zweifelhaft, daß die spezifischen Wärmen, die hier so gewählt wurden, daß die von unserer Theorie und dem vorliegenden experimentellen Material geforderte annähernde Konstanz von $xy/\sqrt{A}$ sich ergibt, der Wirklichkeit entsprechen. Bei solchem chemischen Gleichgewicht, bei welchem man bisher mit den Nernstschen „konventionellen Konstanten“ rechnet, wird sich gewiß bald Gelegenheit finden, die Zuordnung der c_p zu den Alkalichloriddämpfen nachzuprüfen.

III. Quantitative Anwendung der Ergebnisse der Theorie der Ladungszahl und der Temperaturionisation.

20. Aus Formel 30 ergibt sich nun die Größe der Ladungszahl bei Kenntnis des zur Leitfähigkeit λ zugehörigen $\overline{K_2}$. Da die Flammenkonzentration weder bei den Moreauschen,

noch bei den Messungen des Verfassers bekannt war, ist man für das in Beziehungsetzen der beiderseitigen Konzentrationen auf Abschätzung des zwischen den Sonden fließenden Stromes angewiesen. Es entspricht hiernach etwa die Zerstäubung einer $^1/_{10}$-Normallösung bei **Zachmann**, derjenigen einer $^1/_4$-Normallösung bei **Moreau** und beim Verfasser. Bei dieser zerstäubten Konzentration erhielt **Moreau**

$$\bar{K}_2 = \frac{1000 \cdot 4{,}8}{\sqrt{A}},$$

wo $1000 \; \frac{\text{Volt/cm}}{\text{cm/sec}}$ der beobachtete Wert für Na ist $\left[\sqrt{(A)_{\mathrm{Na}}} = 4{,}8\right]$.

Dann wird bei Einsetzung der den Tabellen 1—10 zu entnehmenden Konstanten etwa für Li in Formel (30)

$$\beta_{(\mathrm{Li})} = \frac{2{,}13 \cdot 10^{-4} \cdot 6{,}28 \cdot 10^{13} \cdot 10^{3} \cdot 4{,}8 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{0{,}5} \cdot 23{,}7}{92{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 12{,}5 \cdot 2{,}65} = 0{,}250.$$

Man erhält demnach folgende Tabelle:

Tabelle 11.

Ladungszahlen der Alkalimetalle, bei $6{,}28 \cdot 10^{13}$ ACl/ccm.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
β	0,25	0,131	0,104	0,072	$0{,}059_7$	
$\beta\sqrt{A}$	6,61	6,70	6,50	6,67	6,87	$\} \cdot 10^{-1}$

Es ist also die Ladungszahl der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional.

Die Ladungszahl des Elektrons im freien Zustande und die im angelagerten Zustande ergibt sich nun nach Gl. (33)

Tabelle 12.

Ladungszahl der Elektronen im freien (β_0) und angelagerten (β_M)-Zustand bei $6{,}28 \cdot 10^{13}$ ACl/ccm.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
β_0	3,854	2,127	1,634	1,108	0,88	$\} \cdot 10^{-2}$
$\beta_0\sqrt{A}$	1,021	1,021	1,021	1,021	1,021	
β_M	21,15	10,97	8,36	6,09	5,01	$\} \cdot 10^{-2}$
$\beta_M\sqrt{A}$	56,0	52,6	52,2	56,1	58,6	

Für die Komponenten der Ladungszahl ergibt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit, wie für diese selbst. Sie sind jeweilig der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional.

Die Emissivitätskonstanten sind nun nach Gl. (35) erhältlich. Es wird $q = x\,y/\beta$.

Tabelle 13.

Emissivitätskoeffizienten der Alkalimetalle.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
q	0,085	0,305	0,587	1,162	1,823	$\cdot 10^{-2}$
q/A	1,25	1,33	1,39	1,36	1,37	$\cdot 10^{-4}$

Die Emissivitätskonstanten sind demnach proportional dem Atomgewicht des Alkalimetalles.

Schließlich ergibt sich der Koeffizient a/α aus Gl. (36).

Tabelle 14.

Koeffizient $a/\alpha = \beta^2 n q$.

Li	Na	K	Rb	Cs	
3,34	3,29	3,68	3,78	4,00	$\cdot 10^{9}$

a/α steigt vielleicht etwas mit dem Atomgewicht an, ist aber *im wesentlichen unabhängig vom Atomgewicht.*

Die negativen Träger in der reinen Flamme.

21. In der reinen Flamme wurden für die beobachtete Verschiebung von Moreau und bei der Hall-Effektmessung die Werte

$$\beta K_2 = \overline{K}_2 = 1350_{(\text{Moreau})}\,, \qquad \overline{K}_2 = 1300_{(\text{Marx})}$$

gefunden. Die spezifische Leitfähigkeit ist nach Zachmann

$$\lambda = 0{,}7 \cdot 10^{-6}.$$

Wir wollen zunächst annehmen, die Formel für β, welche Kleinheit des β gegen 1 verlangt, gelte auch in der Flamme. Dann ist nach Gl. (28) und (15)

$$\lambda = \beta\, q\, n\, e\, K_2 \qquad \text{und} \qquad a/\alpha = \beta^2 q\, n.$$

a/α ist in der Alkaliflamme nahe unabhängig von Atomgewicht und Konzentration und in der Tab. 16 quantitativ angegeben, also wird

$$\frac{\lambda}{e\, a/\alpha} = \frac{K_2}{\beta} \tag{48}$$

und bei Multiplikation mit βK_2 wird

$$\frac{\beta K_2 \lambda}{e\, a/\alpha} = K_2{}^2$$

oder

$$K_2 = \sqrt{\frac{\overline{\overline{K}}_2 \lambda}{a/\alpha \cdot e}} = \sqrt{\frac{1350 \cdot 0{,}7 \cdot 10^{-6}}{3{,}3 \cdot 10^{9} \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19}}} = 1342.$$

Es ist also $K_2 = \overline{\overline{K}}_2$ oder $\beta = 1$; das heißt, die Formel (14) bleibt anwendbar, da wir oben zeigten, daß sie für den Fall $\beta = 1$ gültig bleibt, wobei dann entsprechend Gl. (18) $q/n = a/\alpha$ sein muß. Ist aber $\beta = 1$, so ist in Gl. (48) nur eine Variable a/α enthalten. Wir erhalten also für die reine Flamme die Trägerkonzentration

$$qn = \frac{\lambda}{e\, \overline{\overline{K}}_2} = \frac{0{,}7 \cdot 10^{-6}}{1{,}59 \cdot 10^{-19} \cdot 1350} = 3{,}26 \cdot 10^{9} = a/\alpha$$

in Übereinstimmung mit Tab. 14. Aus Gl. (33) ergibt sich für die reine Flamme

$$\beta_0 = 0{,}0287, \qquad \beta_M = 0{,}9713.$$

Es folgt demnach das wichtige Resultat. *In der reinen Flamme findet kein Ladungswechsel, sondern lediglich Massenwechsel der Träger statt.* Der negative Träger ist während 97,13 % der Ladungszeit angelagert. Die freie Ladungszeit beträgt 2,87 % der ganzen Ladungszeit.

Dies gilt für Flammen, wie sie bei den Versuchen von Moreau, Marx und Zachmann Verwendung fanden, mit einer Temperatur von etwa 2000° absolut.

Bei höherer Temperatur verschiebt sich wahrscheinlich dieses Verhältnis derart, daß das Elektron etwa während 20 % der Ladungszeit frei, während 80 % angelagert ist. Die Bedeutung des $q\,n$ ist offenbar die Trägerkonzentration der reinen Flamme. *a/α ist ohne Hinzunahme irgendeiner Annahme über die Beweglichkeit berechnet.* Es ist aus $a/\alpha = \beta\, x\, y\, n$ erhalten. Also im wesentlichen aus der Reaktionsisotherme. Dieser Koeffizient enthält zwar den Verschiebungskoeffizienten β, dieser aber legt noch nicht die Größenordnung der Verschiebung selbst fest, solange man nicht die Zerlegung in die Komponenten ausgeführt hat.

Da die Konstante a/α demnach unabhängig vom Atomgewicht ist, und ferner aus den Messungen, die der Berechnung *des Dissoziationsgrades der Alkaliflammen zugrunde liegen, bekannt ist, so ist mit Hilfe dieser Konstanten eine Berechnung der Verschiebung aus der Messung der Leitfähigkeit der reinen Flamme möglich, und hiermit eine Kontrolle des gemessenen Absolutwertes der Verschiebung in der reinen Flamme bei 2000°. Führt man dies aus, entnimmt also a/α der Messung der Salzflamme, so ergibt die Leitfähigkeitsmessung von Zachmann eine quantitative Bestätigung für den Absolutwert der Verschiebungsmessung von Marx und Moreau.* Jede Verschiebung, die größer als $1350\,\frac{\mathrm{cm/sec}}{\mathrm{Volt/cm}}$ ist, würde dann dem Leitfähigkeitswert widersprechen, den Hr. Zachmann gemessen hat.

Die Verschiebung der positiven Träger der Alkaliflamme.

22. In der folgenden Tabelle sind die Beweglichkeiten der freien positiven Träger nach der Lenardschen Formel berechnet:

$$K_0 = \frac{3}{3+\mu}\left(\frac{4}{\pi}\,\frac{1-\mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu}\right)\frac{e}{\Delta\,\pi\,\sigma^2\,W}; \tag{19}$$

hierin bedeutet K_0 die Beweglichkeit, $\mu = \frac{m}{M+m}$, wo m die Masse des wandernden, M die des Mediummoleküls ist. Der Stoßradius ist $\sigma = r_m + r_M$, die Dichte der Flammengase ist $\Delta = 104\cdot 10^{-6}$ g/cm die Molekulargeschwindigkeit $W = 1{,}58\cdot 10^5$ cm/sec. Die beiden letzten Größen wurden von Hrn. K. Becker bestimmt. Als mittlerer Molekularradius der Flammengase wird $1{,}23\cdot 10^{-8}$ cm, als Atomradien werden die in der ersten Horizontalreihe stehenden Zahlen genommen.

Tabelle 15.

Atomradien und Beweglichkeiten der freien Alkalimetalle.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
r_m	1,4	1,77	2,19	2,35	2,53	$\cdot 10^{-8}$
K_0	92,58	43,14	28,87	21,8	18,49	
$K_0\sqrt{\Delta}$	245	206	182	200	212	

Bereits früher habe ich *auf die annähernde Konstanz von $K_0\sqrt{\Delta}$ auf Grund von Berechnungen nach der Langevinschen Formel hingewiesen.*[1]) Hier ergibt sich dasselbe nach der Lenardschen Formel.

---

[1]) E. Marx, Handb. d. Radiol. IV. 1. Aufl., S. 728.

Angenommen, die Ladungszahl β sei 1 und es fände keine Anlagerung an Flammenmoleküle statt, $\beta_0 = \beta$, so würde die Beweglichkeit beträchtlich unter dem Wert von 75 cm/sec bleiben, den **Moreau** für Li, Na und K erhielt. Es wurde oben bereits die Vermutung ausgesprochen, daß **Moreau** das mittlere Feld $d \Big/ \int\limits_0^d \frac{dx}{X_x}$ deshalb unterschätzte, weil er den Kathodenfall an der Empfangselektrode als von verschwindender Ausdehnung annahm. Für die Messung der negativen Träger fiel die Nichtberücksichtigung weniger ins Gewicht, weil für diesen an der Empfangselektrode der weit weniger ausgedehnte Anodenfall liegt, aber an der Berührungsstelle der Salzflamme mit der Meßflamme der Kathodenfall kompensiert ist. Wäre der **Moreau**sche Wert der Größenordnung nach richtig, so müßte man für die positiven Träger außer für Li mehrfache Ladung annehmen, selbst wenn $\beta = 1$ wäre. Eine Annahme zweifacher Ladung würde aber ein Ionisationspotential von etwa 50 Volt erfordern, dessen Deckung durch die Potentiale der Temperaturionisation bei 2000° nicht vorhanden ist. Dies trifft a fortiori für den wirklichen Fall zu, daß β klein gegen 1 ist. β aber hat den Betrag, der identisch mit dem ist, der bei den negativen Trägern in Tab. 11 angegeben wurde.

An den Messungen **Moreaus** scheint jedoch richtig zu sein, daß die Verschiebung der positiven Träger unabhängig vom Atomgewicht ist; es scheint, daß lediglich das nahe konstante Gefälle an der Empfangselektrode die scheinbare Vergrößerung des Wertes verursachte. **H. A. Wilson**[1], der früher einen Wert von annähernd gleicher Größe erhalten hatte, wie nach ihm **Moreau**, hat später seine Messung revidiert und ist zu gleichem Resultate gekommen, wie vor ihm **Da Andrade**.[2])

$$\overline{K}_1 = 1{,}1\,\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}. \tag{50}$$

Der Wert ist unabhängig vom zerstäubten Salz.[3])

---

[1] **H. A. Wilson**, Phil. Trans. A. **216**. S. 63. 1915.

[2] C. **da Andrade**, Phil. Mag. **23**. S. 880. 1911; **24**. S. 17. 1912.

[3] Es kommt wenig darauf an, daß die Genauigkeit des Wertes nicht groß ist.

Die sehr viel kleineren Werte die **Lenard**, **Ebert**, **Wilckens** usw. nach der optischen Beobachtungsmethode **Lenards** erhielten, beziehen sich wahrscheinlich gar nicht auf Verschiebungen (die leuchtenden Atome selbst sind ja nicht geladen), sondern auf eine Art elektrischen Windes, so weit sie nicht durch die Fehler der Sondenmessung vorgetäuscht sind, die **Zachmann**[1]) als sehr beträchtlich einschätzt. Die viel größeren Werte von **Lusby**[2]) sind wahrscheinlich durch Einsetzen eines zu geringen Gradienten, und die von **Schönborn**[3]) sind wahrscheinlich ebenfalls durch die Sondenmessung vorgetäuscht, da in beiden Fällen die Meßpunkte nicht hinreichend dicht gelegt worden zu sein scheinen, um das Minimum des Feldes, auf das es ankommmt, zu erhalten.

Angenommen, der Wert $\frac{1,1\ \text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ sei richtig, so würden sich aus den Ladungszahlen der negativen Träger als mittlere Beweglichkeit aus der Verschiebung $\beta K' = 1,1$ folgende Zahlen für die positiven Träger in der Flamme ergeben. Hierbei ist β aus Tab. 11 entnommen.

Tabelle 16.

Mittlere Beweglichkeiten K' der positiven Träger für die beobachtete Verschiebung $\beta K' = 1,1$.

	Li	Na	K	Rb	Cs
K'	4,4	8,31	11	15,12	18,49
mit $\beta_+ = \beta =$	0,25	0,131	0,104	0,072	0,06

Der Unterschied der K' gegenüber den K_0 der Tab. 15 müßte dann dadurch verursacht sein, daß Anlagerungen von verschiedenem Ausmaß für die positiven Träger stattfinden, daß also in $\beta = \beta_0 + \beta_M$ mit abnehmendem Atomgewicht β_M zunimmt, und die Beweglichkeit K_1 mit *zunehmender Ladungszahl β stark abnimmt.* Daß dies zu erwarten ist, falls überhaupt Clusterbildung stattfindet, ist selbstverständlich nach den Erfahrungen über Kondensationswirkung geladener Teilchen. Es steht nun β_M mit β und K' in der Beziehung (32), wobei $\overline{K} = \beta K' = \beta_0 K_0 + \beta_M K_M$ der Wert der Verschiebung, K' die Beweglichkeit des mit zeitweiliger Belastung wandernden Trägers, K_M die des nur belasteten und K_0 des ohne Belastung wandernden ist.

---

[1] Vgl. E **Zachmann**, a. a. O., auch H. A. **Wilson**, Phil. Trans. A 216. 63. 1915.

[2] S. G. **Lusby**, Phil. Mag. 22. S. 775. 1911.

[3] H. **Schönborn**, Ztschr. f. Phys. 4. S. 118. 1921; da **Andrade**, ebenda 22. S. 345. 1924.

$$\beta_M = \frac{\beta K_0 - \overline{K}}{K_0 - K_M}. \tag{32}$$

In dieser Gleichung ist β, K_0, $\overline{K}$ bekannt, aus der Ladungszahl β der Tab. 11, der Berechnung der Tab. 15 und der Beobachtung von Formel (50). Unbekannt ist β_M und K_M. Es ist aber β und β_M nicht unabhängig voneinander, da die Komponente der Ladungszahl im belasteten Zustand β_M nach Formel (10) kleiner als β ist. Man kann also fragen, bei welchem Minimum von Anlagerung wird eine Beweglichkeit β_M erreicht, welche die Gleichung (32) erfüllt und β_M einen Wert erteilt, der unterhalb β liegt? Für die Beantwortung der Frage ist die Beweglichkeit K_M bei schrittweiser Vermehrung der Anlagerung zu berechnen, bis die Anlagerung erreicht ist, welche den Koeffizienten β_M kleiner als den Koeffizienten β werden läßt. Man findet dann, daß der Spielraum, den die Bestimmungsgleichung (32) läßt, ein sehr kleiner ist.

Für Cs ergibt sich $\beta_M = 0$, da $\beta K' = \beta K_0 = 0{,}06 \cdot 18{,}49 = 1{,}1$ ist. *Es finden demnach überhaupt keine Anlagerungen an das schwere Cs-Atom statt und die Ladungszahl β selbst ist die des unbelasteten Atoms, also ist für Cs $\beta = \beta_0$.*

Für Rb ist nur die zeitweilige Anlagerung von einem einzigen Flammenmolekül zur Befriedigung der Gleichung (32) möglich. In der Gleichung (49) wird $\mu = 0{,}85$ und $\sigma = 4{,}81 \cdot 10^{-8}$. Hieraus ergibt sich die Beweglichkeit des Rb-Ions, belastet mit einem Flammenmolekül zu:

$$K_{M_1} = \frac{0{,}885 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10}}{104 \cdot 10^{-8} \cdot 3{,}14 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{5} \cdot 23{,}3 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 11{,}71$$

und hieraus

$$\beta_M = 0{,}045 \quad \text{und aus (10)} \quad \beta_0 = 0{,}027\,.$$

Für K und Na ist die Packung, welche sich an das Atom anlagert, wegen der Größe des β (vgl. Tab. 11) *so gesteigert*, *daß sie das ganze Atom in einfacher Schicht umhüllt.* Der Faktor μ wird dann sehr nahe 1. Der Stoßradius wird gleich dem Atomradius + dreimal dem Flammenmolekülradius für K $\sigma = 5{,}88 \cdot 10^{-8}$, für Na $\sigma = 5{,}41 : 10^{-8}$. Der Radius eines Atoms mit einer Anlagerung [für Na $3 \cdot 10^{-8}$] ist etwa so groß wie der des Atoms im angeregten Zustand; denn für Li ist nach der Bohrschen Theorie der Radius der $2p$-Bahn $= 2{,}67 \cdot 10^{-8}$, für Na $2{,}8 \cdot 10^{-8}$. Für K kommen etwa 17—18, für Na 15 bis 17 Flammenmoleküle als Belastung in Betracht. Für Li findet die doppelte Umhüllung mit Flammenmolekülen statt bis zu einem Stoßradius von $7{,}55 \cdot 10^{-8}$.

Die folgende Tabelle ergibt dann die Unterteilung der Ladungszahl auf belasteten und unbelasteten Trägern. Bei Rekombinationen werden jedesmal diese Hüllen vollkommen gesprengt, da die Kondensationswirkung der Alkaliatome an

Tabelle 17.

Beweglichkeiten der positiven Träger und Ladungszahlen im freien und angelagerten Zustand.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Freie Trägerbeweglichkeit K_0	92,58	43,14	28,37	21,87	18,49
Beobachtete Verschiebung $\overline{K}$ . .	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
β	0,25	0,131	1,104	0,072	0,059
Verschiebung ohne Anlagerung βK_0	23,12	5,65	3	1,57	1,11
Beweglichkeit mit einem Flammenmolekül als Anlagerung K_M .	—	—	—	11,71	—
Beweglichkeit bei einfacher Umhüllung m. Flammenmolekül K_M . .	—	7,75	6,67	—	—
Beweglichkeit bei doppelter Umhüllung K_M . .	3,82	—	—	—	—
β_M	0,248	0,128	0,085	0,045	0
β_s	0,002	0,002	0,019	0,027	0,059
$\beta \sqrt{A} = (\beta_0 + \beta_M)\sqrt{A}$	0,661	0,670	0,650	0,667	0,687

Demnach: $\beta_0 K_0 + \beta_M K_M = \overline{K} = 1{,}1.$

das Vorhandensein der Ladung geknüpft ist. β_0 kann deshalb nicht vollkommen verschwinden, sondern auch beim Li lediglich klein gegen β_M werden. Die folgende Tabelle ergibt die Ergebnisse der Rechnung. Für Ka, Na und Li, bei denen infolge der zahlreichen Anlagerungen $\mu = 1$ wird, verhalten sich die Beweglichkeiten umgekehrt wie die Quadrate der Stoßradien.

$$[K_M]_K = [K_M]_{(Na)} (\sigma_M)_{(Na)}^2 / (\sigma_M)_K^2 .$$

Fett gedruckt sind die schrittweise sich ergebenden K_M und die zugehörigen β_M. *Hiernach nimmt die Anlagerung der positiven Alkaliionen proportional mit der Zeit ihres wanderungsfähigen Zustandes* β *zu und es ist gezeigt, daß die Gleichheit der Verschiebung für alle Alkaliatome mit positiver Ladung keineswegs im Widerspruch steht mit der Abhängigkeit der Wechselzahl* β *vom Atomgewicht. Die Beziehung* $\beta \sqrt{A} = const$ *bleibt bestehen, ist aber dadurch nicht unmittelbar ersichtlich, weil in der Verschiebungsgleichung* $\beta K_1 = \overline{K}_1$ *die Größe* K_1 *durch Anlagerung sich proportional der Ladungszeit ändert.*

Zusammenfassung.

1. In den Alkaliflammen wird infolge des steten Wechsels des geladenen und ungeladenen Zustandes der Elektrizitätsträger die Größe βK, wenn K die Beweglichkeit ist, gemessen. Diese Größe wird als „Verschiebung“ bezeichnet. Hierbei ist die Beweglichkeit im allgemeinen keine Beweglichkeit einer wirklich in der Flamme existierenden Masse, sondern einer mittleren Masse, die aus freiem und angelagertem Zustande resultiert.

2. Die Methode der Gegenfelder zur Beweglichkeitsmessung ist bei schnellem Wechsel der Ladung, und nur bei solchem, für die Messung der Verschiebung anwendbar. Sie versagt aber dann, wenn etwa das Querfeld so schwach wird, daß es gegen die Diffusionskräfte klein wird. Das mittlere Feld $d \Big/ \int\limits_0^d \frac{dx}{X_x}$ ist deshalb bei strichweiser starker Erniedrigung des Feldes bis nahe 0 kein Maß mehr für die quer zur Flammenströmung wirkenden Kräfte, und die Methode ge-

stattet in diesem Falle weder einen Schluß auf die absolute Größe der Verschiebung noch auf eine untere Grenze derselben. Diese Verhältnisse liegen bei den Messungen von Wilckens vor, im Gegensatz zu denen bei Moreau und bei der Halleffektmessung. Die Zahlenwerte, die Moreau in Übereinstimmung mit der Halleffektmessung erhielt, sind wahrscheinlich zutreffend für die negative Verschiebung, aber nur in Hinsicht der Konstanz, nicht in Hinsicht des Absolutwertes richtig für die positiven.

3. Die Diskussion der bisherigen Formeln für die Ladungszahl zeigt die Notwendigkeit, sie vollständig aufzugeben. Neben den Wechseln der Ladung müssen die Wechsel der Masse infolge zeitweiser Belastung der Grundform berücksichtigt werden. Die Beziehung zwischen Atomgewicht, Konzentration und Rekombinationskonstante wird neu abgeleitet. Die erhaltenen Formeln ergeben direkt das Arrheniussche Gesetz der Konzentration, das *Quadratwurzelgesetz* der Wanderung des Verfassers, die *Smithells-Wilson-Dawson-Charakteristikbeziehung* und die Zachmannsche Regel für die Leitfähigkeit.

4. Die Ladungszahl β ist der Quadratwurzel aus Atomgewicht und Konzentration umgekehrt proportional, der Dissoziationsgrad ist ihr direkt proportional.

5. Die Berechnung des Dissoziationsgrades von Dampf und Metall aus den Nernstschen Reaktionsisothermen nach Saha ist ohne Zusatzgleichung unmöglich, weil für die Berechnung der Dissoziation der Dämpfe die Kenntnis der spezifischen Wärmen fehlt. Die unter 4. angeführte generelle Beziehung des Dissoziationsgrades zum Atomgewicht ergibt aber eine zusätzliche Bedingung, welche gestattet, aus der Simultanität der 3 Gleichungen (47) die Dissoziationskonstanten und den Dissoziationsgrad für den Alkalidampf und für das Metall in Elektronen und außerdem die spezifischen Wärmen der Alkalidämpfe quantitativ zu berechnen. Die frühere Anwendung der Sahaschen Theorie durch Wilson und Noyes konnte zu kaum allererster Annäherung führen, weil die Ladungszahl konstant = 1 gesetzt wurde, ferner die Dissoziation der Dämpfe als vollständig vorausgesetzt wurde, und drittens eine gleiche vom Atomgewicht unabhängige Verschiebung, die wesentlich zu groß ist, angenommen wurde. Hier ist gezeigt,

daß der Schlüssel für das Verständnis der Flammenleitung in der mit Konzentration und Atomgewicht veränderlichen Ladungszahl, sowie in dem mit dem Atomgewicht veränderlichen Dissoziationsgrad der Dämpfe und der Atome sowie der Abhängigkeit der Verschiebung vom Wechsel von Ladung und Masse beruht.

6. Sind die spezifischen Wärmen und der Dissoziationsgrad der Alkalidämpfe auf diese Weise bestimmt, so ergeben sich aus der Kenntnis des Dissoziationsgrades einerseits und der beobachteten Leitfähigkeit und beobachteten Verschiebung andererseits alle wesentlichen Konstanten der Flammenleitung eindeutig und quantitativ: es zeigt sich, daß die Emissivitätskonstante q proportional dem Atomgewicht A, die Ladungszahl β proportional mit $1/\sqrt{A}$ ist. Die Komponenten der Ladungszahl der negativen Träger sind sowohl für den freien wie für den angelagerten Zustand proportional mit $1/\sqrt{A}$. Ferner ergibt sich die Konstante a/α als wesentlich unabhängig vom Atomgewicht, wo a das reziproke der Neutralisierungszeit, α die Rekombinationskonstante ist.

7. Aus den Messungen der Leitfähigkeit und der Verschiebung in der reinen Flamme ergibt sich quantitativ, daß in der reinen Flamme keine Ladungswechsel, sondern nur Massenwechsel stattfinden.

8. Da die Konstante a/α unabhängig vom Atomgewicht und ohne Annahme über die Größe der Verschiebung erhalten ist, so läßt sich diese zur Berechnung der Verschiebung in die Gleichung für die Leitfähigkeit der reinen Flamme einsetzen, mit dem Ergebnis der vollständigen Übereinstimmung der Messung der Leitfähigkeit **Zachmanns** mit dem Absolutwert der Beobachtung der Verschiebung von **Marx** und **Moreau**. Jede Verschiebung, die größer als $\overline{K}_2 = 1350$ ist, würde dem erwähnten Leitfähigkeitswert bei 2000° absolut widersprechen.

9. Nimmt man als Ergebnis der Verschiebungsmessung von **Moreau**, von **H. A. Wilson** und von **Da Andrade** als bewiesen an, daß die positive Verschiebung für alle Alkalisalze den gleichen Wert hat und nimmt den von den beiden letzten Forschern erhaltenen Wert $1{,}1 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ als zutreffend an, so

folgt aus der Berechnung der freien Beweglichkeit nach der kinetischen Formel, daß die Anlagerungen, mit denen die positiven Träger während der Bewegung belastet sind, mit zunehmender Ladungszeit zunehmen.

10. Die Größe der Anlagerung läßt sich quantitativ dadurch berechnen, daß man denjenigen Minimumwert der Anlagerung aus der kinetischen Formel bestimmt, welcher eine Komponente der Ladungszahl für den angelagerten Zustand β_M ergibt, die unterhalb der Ladungszahl β bleibt. Hierbei ergibt sich, daß das Cs-Ion ohne jede zeitweilige Anlagerung wandert, das Rb-Ion mit zeitweiliger Anlagerung von nur einem Flammenmolekül. Das K- und Na-Ion weisen zeitweilige einfache Umhüllung des Atoms mit Flammenmolekülen während des wanderungsfähigen Zustandes auf; das Li-Ion zeitweilige doppelte Umhüllung. Die Koeffizienten der Zeit der freien Wanderung und der Zeit der angelagerten Wanderung ergeben sich quantitativ, und es zeigt sich, daß die Gleichheit der beobachteten Verschiebung für alle Alkaliatome dadurch bedingt ist, daß die Beweglichkeit proportional der Zeit des wanderungsfähigen Zustandes durch Belastung abnimmt, während die Beziehung $\beta\sqrt{A} =$ const auch für die positiven Träger erfüllt bleibt.

Leipzig, Abtlg. f. Radiophysik des physikal. Institutes, März 1925.

(Eingegangen 18. März 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

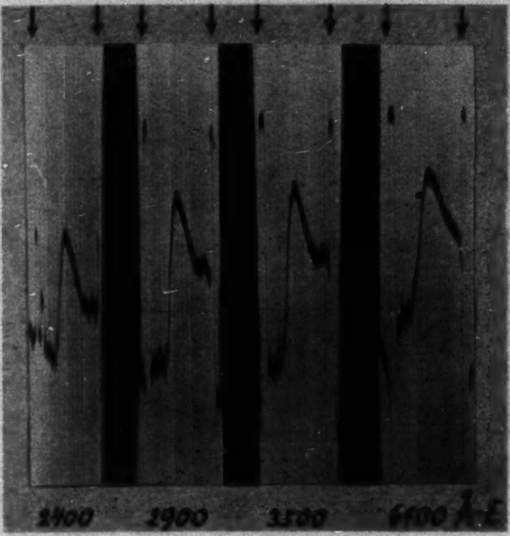


Fig. 1.

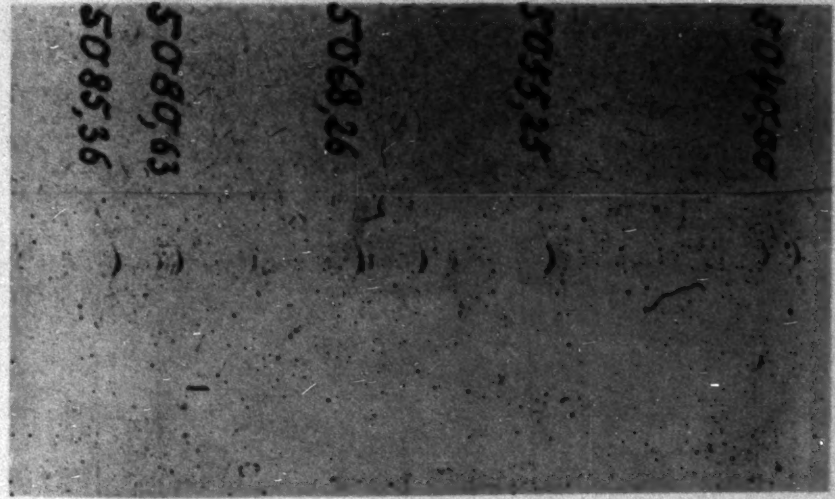

5085,36
5080,63
5068,26
5055,25
5040,00

Fig. 2.

E. Gehrcke u. E. Lau.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

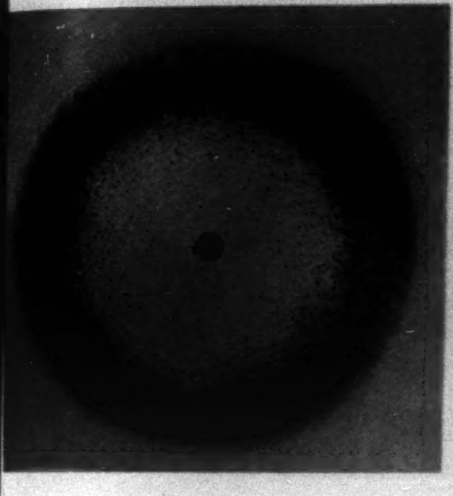


Fig. 2.

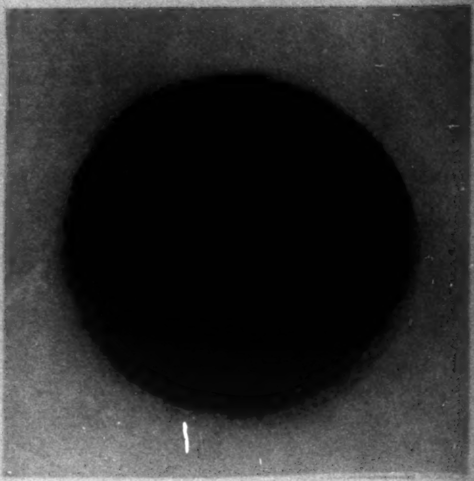


Fig. 3.

Fig. 4.

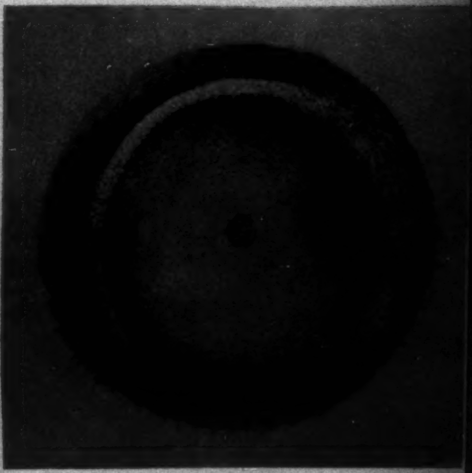


Fig. 5.

W. Deutsch.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

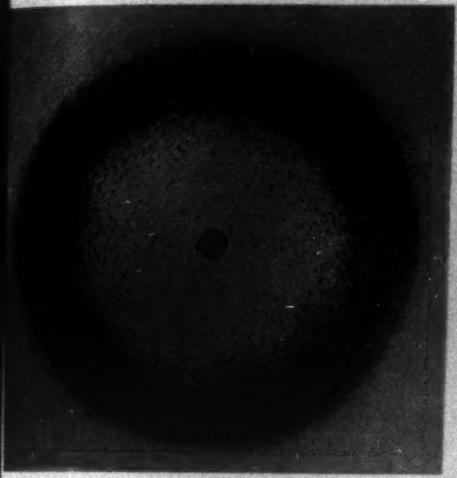


Fig. 2.

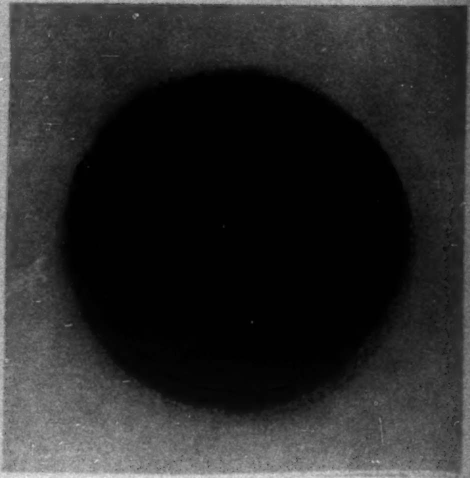


Fig. 3.

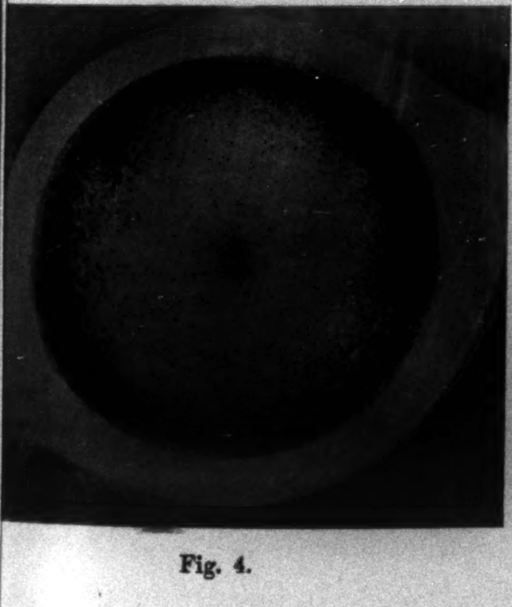


Fig. 4.

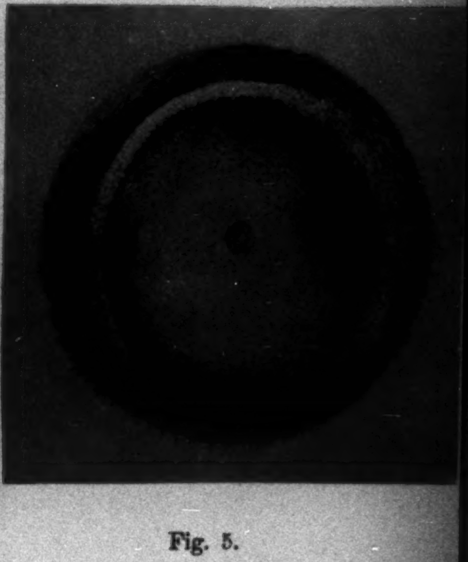


Fig. 5.

W. Deutsch.

1925. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

---

1. *Die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung im sichtbaren Teile des Spektrums;*

von S. Valentiner und M. Rössiger.

Während die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen vielfach und gründlich untersucht worden ist, liegen über die Verteilung der Energie über die verschiedenen Wellenlängen bisher verhältnismäßig nur wenige Arbeiten vor. Da aber die Hefnerlampe eine leicht und schnell herstellbare Vergleichslichtquelle ist, so ist es vielfach erwünscht, eine zu messende Strahlungsquelle mit einiger Genauigkeit „an die Hefnerlampe anzuschließen". Man legt dann in der Regel die wertvollen Beobachtungen von Ångström¹) aus den Jahren 1895 und 1903 zugrunde. Was das sichtbare Spektralgebiet anbelangt, so können freilich die Beobachtungen von Ångström nicht Anspruch auf große Genauigkeit machen, und außerdem erstrecken sie sich nur auf das Gebiet von Wellenlängen, die größer als 500 $\mu\mu$ sind. Leder²) hat im Jahre 1907 durch den Vergleich der Hefnerlampe mit dem Schwarzen Körper in engen Spektralbereichen zwischen 680 und 520 $\mu\mu$ mittels Spektralphotometer die von Ångström im sichtbaren Gebiet beobachtete Abhängigkeit der Strahlung von der Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenze Ångströms bestätigt. Sie läßt sich, wie schon Ångström angegeben hat, durch die Formel darstellen

$$(1)\qquad E_H\, d\lambda = 0{,}0160\, \lambda^{-5} e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1820}}\, d\lambda.^{3)}$$

Darin bedeutet $E_H\, d\lambda$ die Energie in gcal gemessen, die im Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ pro Sek. durch eine im Abstand 1 m in horizontaler Richtung befindliche Fläche von

---

1) K. Ångström, Acta Soc. Upsal. 1895; Phys. Rev. 3. S. 137. 1895. K. Ångström, Acta Soc. Upsal. 1903; Phys. Rev. 5. S. 456. 1904.

2) F. Leder, Ann. d. Phys. 24. S. 305. 1907.

3) K. Ångström gibt als Exponent 7,85/λ an.

1 cm^2 hindurchgestrahlt wird. Die Konstante 14300 (c) ist die der Planck-Wienschen Spektralgleichung des Schwarzen Körpers und die Zahl 1820 hat, wie der Vergleich mit dieser Spektralgleichung zeigt, die Bedeutung der Farbtemperatur, d. h. der Temperatur, die die Schwarze Strahlung besitzen muß, wenn sie in dem beobachteten Spektralbereich die gleiche Energieverteilung zeigt. Von dieser Formel weichen nun immerhin die Beobachtungen sowohl von Ångström als auch von Leder zum Teil nicht unerheblich ab, so daß eine Extrapolation in den Bereich kürzerer Wellen, wie sie zuweilen vorgenommen wurde 1), nicht unbedenklich erscheint. Die Beobachtungen von Ångström und Leder in dem Bereich von 680 bis 520 $\mu\mu$ hat später Becker 2) mit eigenen Beobachtungen über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Hefnerflamme von der Wellenlänge kombiniert, um die wahre Temperatur ihres heißesten Teils zu bestimmen. Er fand dafür den Wert 1670° abs. 3) Man kann umgekehrt diese Temperaturbestimmung und Beckers Beobachtungen des Absorptionsvermögens, die durch Messungen von Senftleben und Benedict 4) eine befriedigende Bestätigung fanden, zur Aufstellung einer anderen Gleichung für die Strahlung der Hefnerlampe benutzen, die in bezug auf die Wiedergabe der genannten Messungen etwa das gleiche leistet wie (1). Sie ergibt sich unmittelbar aus der Planck-Wienschen Spektralgleichung mit Berücksichtigung des Kirchhoffschen Gesetzes und lautet:

$$E_H \, d\lambda = \text{const.}\, \lambda^{-6.4} e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1655}} \cdot d\lambda\,, \tag{2}$$

wenn man Beckers Absorptionsbestimmungen durch die Gleichung

$$A_H = \text{const.}\, \lambda^{-1.4} \tag{3}$$

darstellt. (A_H das Absorptionsvermögen der Hefnerflamme.)

---

1) S. J. Wawilow, Phil. Mag. 43. S. 307. 1922; Zeitschr. f. Phys. 22. S. 266. 1924; S. Valentiner u. M. Rössiger, Berl. Ber. S. 210. 1924.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 28. S. 1017. 1909.

3) Der berechnete Wert 1670 ist von der Wahl der Konstanten c abhängig. Leider geht aus der Beckerschen Arbeit nicht deutlich hervor, welcher Wert von c benutzt wurde. Mit dem jetzt üblichen Werte 14300 erhält man aus den Beckerschen und Ångströmschen Beobachtungen als wahre Temperatur 1655° abs.

4) H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. 60. S. 297. 1919.

Der bei diesen Messungen beobachtete Teil der Flamme ist infolge der Benutzung des Spektralphotometers mit engem Spalt gut definiert und liegt etwa 2 cm über dem Rand des Dochtrohres in der Mitte der Flamme.

Die Extrapolation dieser zweiten Gleichung in das Gebiet kürzerer Wellen bei einer solchen Wahl der Konstanten, daß bei der Wellenlänge 600 $\mu\mu$ Übereinstimmung mit Gleichung (1) herrscht, führt, wie zu erwarten, nicht auf dieselben Werte, wie die Extrapolation von Gleichung (1) und ist nicht weniger gewagt. Diese Unsicherheit hat uns veranlaßt, von neuem die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung zu bestimmen, wobei wir es uns zur besonderen Aufgabe machten, 1. die Genauigkeit erheblich zu steigern und 2. die Verteilung bis zu kürzeren Wellenlängen zu verfolgen.

Der Weg, den wir bei dieser Untersuchung einschlugen, war der folgende. Wir verglichen mit Benutzung eines Kaliumzellenphotometers die spektral zerlegte Strahlung der Hefnerlampe mit der einer Strahlungsquelle, deren Energieverteilung wir berechnen konnten. Als solche diente uns eine Wolframbogenlampe (Wolframpunktlampe) für 4 Amp. und 50 bis 60 Volt Normalbelastung, wie sie vor einiger Zeit von der Osramstudiengesellschaft in den Handel gebracht worden ist. Die Energieverteilung ihrer Strahlung ist wie die eines jeden festen Temperaturstrahlers durch die Gleichung gegeben

$$E_W\, d\lambda = C\, A_W \cdot \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \cdot d\lambda, \tag{4}$$

worin E_W die Strahlungsintensität, A_W das Absorptionsvermögen des Wolframs bei der Temperatur T abs. und der Wellenlänge λ bedeuten. Ist α_H/α_W das photometrisch gemessene Verhältnis der Hefnerlampenstrahlung zur Strahlung der Wolframlampe in der Wellenlänge λ (abgesehen von einem für alle Wellenlängen gleichen Faktor), so ergibt sich die gesuchte Energieverteilung der Hefnerstrahlung mit Gleichung (4) aus

$$E_H = \frac{\alpha_H}{\alpha_W} \cdot E_W \tag{5}$$

oder

$$\lg E_H = \lg \frac{\alpha_H}{\alpha_W} + \lg C + \lg A_W - 5 \lg \lambda - \frac{c}{\lambda T}\,. \tag{6}$$

Um aus Gleichung (6) E_H (bis auf einen konstanten Faktor) bestimmen zu können, muß man außer dem Verhältnis α_H / α_W die Temperatur T und das Absorptionsvermögen A_W kennen.

Absorptionsvermögen des Wolframs. Das Absorptionsvermögen des Wolframs ist von verschiedenen Forschern und seine Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge insbesondere von Worthing[1]) bestimmt worden. Für blankes Metall ist nach ihm das Absorptionsvermögen[2]) z. B.

$$(7)\qquad \begin{cases} \text{bei } 3000^{\circ} & A = 0{,}4346\,(1 + (0{,}56 - \lambda) \cdot 0{,}450), \\ \text{bei } 1000^{\circ} & A = 0{,}4767\,(1 + (0{,}56 - \lambda) \cdot 0{,}413) \end{cases}$$

(die Wellenlänge λ in μ gemessen).

Für die rauhe Oberfläche unserer glühenden Wolframkugel wird das Absorptionsvermögen freilich erheblich größer sein. Da man aber seinen Absolutwert nicht zu kennen braucht, und da es sehr wahrscheinlich ist, daß die geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge und von der Temperatur durch die Oberflächenbeschaffenheit nur wenig beeinflußt wird, so legen wir für die Rechnung die Worthingschen Werte zugrunde.

Die Unsicherheit der Kenntnis des Absorptionsvermögens ist hier außerdem unbedenklich, wie eine Fehlerabschätzung ergibt: Ein Fehler von 10 Proz. des Faktors von $(0{,}56 - \lambda)$ verursacht in E_H bei der kürzesten benutzten Wellenlänge 0,44 μ (und das wäre der schlimmste Fall) erst einen Fehler von 0,5 Proz.

Temperatur des Wolframs. Für die Untersuchung standen uns vier Wolframbogenlampen zur Verfügung, von denen eine vor Beendigung der Messung unbrauchbar wurde. Die übrigen (W_1, W_3, W_4) sind bei verschiedenen Belastungen (Temperaturen) benutzt worden. Für jede Belastung der Lampen bestimmten

---

[1]) A. G. Worthing, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 9. 1924. Dort ist auch weitere Literatur über die Strahlungseigenschaften und den Schmelzpunkt des Wolframs angegeben.

[2]) Aus den Beobachtungen von A. G. Worthing (s. oben) läßt sich für das Absorptionsvermögen des Wolframs folgender Ausdruck berechnen:

$$(8)\qquad \begin{aligned} A_W = 0{,}4767 & \left[1 - 0{,}0442\left(\frac{T}{1000} - 1\right)\right] \times \\ & \left[1 + (0{,}56 - \lambda)\, 0{,}413\left(1 + 0{,}0448\left(\frac{T}{1000} - 1\right)\right)\right]. \end{aligned}$$

T abs., λ in μ.

wir zunächst die schwarze Temperatur mit einem Wannerpyrometer, dessen bis 4000° reichende Angaben wir durch Messung der schwarzen Temperatur der positiven Kohle im Kohlebogen kontrollierten und berichtigten.[1]) Zur Berechnung der wahren Temperatur aus der gemessenen schwarzen Temperatur konnten wir freilich nicht ohne weiteres auf den von Worthing angegebenen Wert des Absorptionsvermögens zurückgreifen, da die Oberfläche der strahlenden Wolframkugel nicht glatt, sondern rauh war. Wir benutzten statt dessen einen Wert, den wir in folgender Weise gewannen. Wir bestimmten am Schlusse unserer Messungsreihen mit dem Wannerpyrometer die schwarze Schmelztemperatur der Wolframkugel einer unserer Lampen und fanden hierfür den Wert 3270° abs. Aus der Differenz des reziproken Wertes dieser Temperatur und des reziproken Wertes der wahren Schmelztemperatur 3668° abs.[2]) berechneten wir dann zunächst in bekannter Weise[3]) das Absorptionsvermögen für die Schmelztemperatur zu 0,577 in der wirksamen Wellenlänge des Wannerpyrometers (0,646 μ). Unter der bereits oben benutzten Annahme, daß das Absorptionsvermögen unserer Wolframkugel in der von Worthing an blankem Metall gefundenen Weise von der Temperatur abhängt, fanden wir daraus die Werte des Absorptionsvermögens, die für die Temperaturen der Wolframkugel, bei denen die Strahlung bestimmt wurde, anzunehmen sind. Mit den so gewonnenen Werten — die Schwächung durch die Glaskugel der Wolframlampe und durch die Linse, die die Wolframkugel auf dem Spalt des Wannerpyrometers abbildete, wurde berücksichtigt — ergaben sich für die verschiedenen Belastungen der Wolframlampen zu den in Tab. 1 eingetragenen (bereits korrigierten) Wannerpyrometerablesungen die danebenstehenden wahren Temperaturen (Spalte 5).

Diese Temperaturen können durch drei Einflüsse gefälscht sein. 1. Einmal ist die Einstellgenauigkeit der einzelnen

---

[1]) F. Patzelt, Zeitschr. f. Phys. **15**. S. 409. 1923. — Das Wannerpyrometer zeigte bei 3650° um 150° zu hoch, bei 1500° richtig. Zur Schätzung des Fehlers der zwischenliegenden Ablesungen nahmen wir lineare Abhängigkeit zwischen Fehlergröße und Ablesung an.

[2]) A. G. Worthing, Zeitschr. f. Phys. **22**. S. 9. 1924.

[3]) L. Holborn u. F. Henning, Berl. Ber. S. 311. 1905.

Tabelle 1.

Belastung und Temperatur der Wolframlampen

1 Lampe	2 Stromstärke Amp.	3 Spannung Volt	4 Korrig. schwarze W.-Pyrom. Temp. ° C	5 Wahre Temp. ° C	6 Korrig. wahre Temp. ° C
W_1	2,0	50,8	2197	2405	2405
	3,0	48,2	2412	2665	2664
	4,0	47,2	2570	2854	2852
W_3	2,0	64,0	2160	2360	2357
	3,0	59,0	2365	2606	2607
	4,0	57,0	2495	2763	2766
W_4	2,0	47,0	2100	2289	2287
	3,0	44,8	2300	2527	2533
	4,0	44,6	2467	2730	2725
	4,9	44,6	—	—	2883

Messungen mit dem Wannerpyrometer bei den hohen Temperaturen sicher nicht größer als ± 10°; Häufung der Beobachtungen verminderte den Einfluß dieser Ungenauigkeit auf das Resultat. 2. Die durch Beobachtung der Kohletemperatur gewonnene Korrektion der Skala des Wannerpyrometers kann um größere Beträge fehlerhaft sein. Dieser Umstand ist freilich unbedenklich, wie eine kleine Fehlerrechnung ergibt. Wenn z. B. die korrigierte Angabe des Wannerpyrometers für die Schmelztemperatur des Wolframs einen um 50° zu tiefen Wert lieferte (infolge eines nach unserer Meinung unmöglichen Fehlers von 70° bei der Bestimmung der Kohlenbogentemperatur), so würde die oben angedeutete Betrachtung einen wesentlich höheren Wert des Absorptionsvermögens (etwa 0,65) der Wolframkugel ergeben; dieser höhere Wert mit samt der veränderten Korrektur würde dann aber auf Werte der wahren Temperatur des Wolframs führen, die nur um sehr wenige Grad (bei 2700° abs. 5°) höher liegen, als die in der Tab. 1 angegebenen. In dem Fall wären also alle Temperaturen der Spalten 5 und 6 um etwa 5° zu tief. 3. Die Unsicherheit des Absorptionsvermögens spielt entsprechend dem unter 2. gesagten ebenfalls keine wesentliche Rolle, da die beobachteten schwarzen Temperaturen an die wahre Schmelzpunktstemperatur, wie oben angegeben ist, angeschlossen sind.

Eine gute Kontrolle und Verbesserung der Temperaturen ergab sich auf folgendem Weg. Sind E_{W_1} und E_{W_2} die photometrisch gemessenen Helligkeiten des Wolframs einer Lampe bei den beiden Belastungen B_1, B_2, d. h. bei den Temperaturen T_1, T_2, so gilt unter der Voraussetzung, daß die Photometeranordnung die gleiche Empfindlichkeit behält und die Stellung der Lampe zum Photometer unverändert bleibt, die Beziehung

$$\lg \frac{E_{W_1}}{E_{W_2}} = \frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \lg \frac{A_1}{A_2}\,, \tag{9}$$

in welcher Wellenlänge λ wir auch die Beobachtungen ausführen. Sie muß also in den sieben von uns benutzten schmalen Wellenlängenbereichen zwischen 560 und 440 $\mu\mu$ für den Ausdruck $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ den gleichen Wert liefern, der sich aus den Wannerpyrometermessungen ergibt. Da wir aus den Wannerpyrometermessungen die Temperaturen T_1, T_2 mit sicher-sehr guter Annäherung kennen und das Absorptionsvermögen nur wenig von der Temperatur abhängt, so können wir mit Hilfe der Worthingschen Absorptionswerte das Glied $\lg \frac{A_1}{A_2}$ in Gleichung (7) bestimmen und $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ berechnen. In der Tab. 2 haben wir die so berechneten Differenzen der reziproken Temperaturen in den verschiedenen Fällen mitgeteilt. Die am Kopf der Spalten eingetragenen Wellenlängen sind

Tabelle 2.

Differenzen der reziproken Temperaturen $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot 10^7$

Lampe	B_1	B_2	Differenz ber. aus den Beobachtungen in den λ							Mittel	aus Pyro.-beob.
	Amp.	Amp.	0,56 μ	0,54 μ	0,52 μ	0,50 μ	0,48 μ	0,46 μ	0,44 μ		
W_1	3,0	2,0	324	333	330	331	327	—	—	329	328
	4,0	3,0	205	201	202	204	211	—	—	205	208
W_3	4,0	2,0	512	508	511	517	509	510	—	511	504
	4,0	3,0	192	182	169	185	177	185	180	181	180
W_4	4,0	2,0	576	566	565	570	577	559	—	569	574
	4,0	3,0	228	219	222	242	238	228	226	229	241
	4,9	4,0	180	164	177	175	155	177	173	172	—

die, bei welchen die photometrischen Beobachtungen stattfanden, aus denen die Differenzen berechnet sind. In der letzten Spalte haben wir zum Vergleich die Differenz der reziproken mit dem Pyrometer erhaltenen Temperaturen vermerkt. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Nun haben wir weiter die aus den photometrischen Messungen errechneten mittleren Differenzen, die den aus dem Wannerpyrometer erhaltenen an Sicherheit überlegen sind, dazu benutzt, die wahren Temperaturen selbst zu verbessern. Wir berechneten z. B. bei der Lampe W_1 die reziproke Temperatur für die Belastung 3 Amp., indem wir zu den reziproken Temperaturen, die das Wannerpyrometer für die Belastungen 2 und 4 Amp. ergab, die aus Spalte 5 sich ergebenden Differenzen addierten bzw. subtrahierten; dabei ergaben sich die drei Werte 3405, 3406, 3403 ($\times 10^{-7}$). Das Mittel davon, 3405×10^{-7}, diente uns zur Berechnung der wahren Temperatur bei 3 Amp. Belastung, von der aus wir dann umgekehrt die Temperaturen bei den Belastungen 2 und 4 Amp. fanden. Die in dieser Weise für alle drei Lampen bei den verschiedenen Belastungen ausgeglichenen Temperaturen sind in Tab. 1 in Spalte 6 neben den aus den Pyrometerbeobachtungen erhaltenen eingetragen und sind nur wenig von diesen verschieden. Für die Belastung 4,9 der W_3 liegt eine Pyrometermessung nicht vor.

Wenn wir die Unsicherheit der einzelnen Temperaturen mit $\pm 5^0$ annehmen, abgesehen von einem möglichen gemeinsamen Fehler von höchstens $\pm 5^0$ infolge fehlerhafter Wannerkorrektion, so werden wir damit den möglichen Temperaturfehler eher zu groß als zu klein geschätzt haben. Ein solcher Fehler beeinflußt nun aber das Endresultat nur in sehr geringem Maße. Folgende Rechnung gibt darüber Aufschluß. Aus Gleichung (6) folgt

$$\frac{d E_H}{E_H} = \frac{c}{\lambda T} \frac{d T}{T} . \tag{10}$$

Bei einer Temperatur $T = 3000^0$ abs. und $d T = 15^0$, also $\frac{d T}{T} = 0{,}005$ ist für

$\lambda = 0{,}56, \quad 0{,}54, \quad 0{,}52, \quad 0{,}50, \quad 0{,}48, \quad 0{,}46, \quad 0{,}44,$

$\frac{d E_H}{E_H} = 0{,}0425, \ 0{,}0440, \ 0{,}0458, \ 0{,}0476, \ 0{,}0496, \ 0{,}0519, \ 0{,}0542.$

Da es uns aber nur auf die Energieverteilung, nicht auf die Energie selbst ankommt, so spielen für unser Endresultat nicht diese Werte $d E_H / E_H$ selbst eine Rolle, sondern nur deren Änderung mit der Wellenlänge, in dem Intervall von $\lambda = 0{,}56$ bis 0,44, die, wie man aus den angeführten Zahlen ersieht, 0,012 beträgt; d. h. ein Fehler in der Temperaturmessung von 0,5 Proz. würde das Verhältnis der Werte von E_H bei der Wellenlänge 0,44 μ und 0,56 μ nur um 1,2 Proz. ändern; das Verhältnis der Energiewerte für Wellenlängen zwischen 0,44 und 0,56 μ wäre noch weniger gefälscht. Nach diesen Ausführungen dürfen wir annehmen, daß der Fehler, den die Energiewerte der Hefnerlampe infolge der Temperaturunsicherheit der Wolframlampe für die verschiedenen Wellenlängen zeigen, 1 Proz. keinesfalls übersteigt. Der Vorteil dieser Methode, daß Fehler in der Temperaturmessung das Endresultat nur wenig beeinflussen können, beruht darauf, daß die Strahlung der niedrigtemperierten Hefnerflamme an die Strahlung eines sehr hochtemperierten Strahlers angeschlossen wird.

Photometrische Messung mit der Kaliumzelle. Sowohl die Hefnerlampe, wie die Wolframhalbkugel wurde zur Messung ihrer Strahlungen mittels eines Kondensors schwach vergrößert in gleicher Entfernung auf dem Spalt eines Monochromators von Leiss mit konstanter Ablenkung abgebildet. Bei der Messung der Hefnerlampenstrahlung war die Lampe so vor den Kondensor gestellt, daß die heißeste Stelle (etwa 2 cm über dem Dochtrande, vgl. Becker) auf den Spalt fiel; bei Messung der Wolframlampe lag der mittelste Teil des Bildes der Wolframhalbkugel auf dem Spalt. Aus dem durch den Monochromator erzeugten Spektrum[1]) wurde durch einen zweiten Spalt ein schmales Bündel herausgeblendet, das, wie seine Prüfung mit einem Zeissschen Spektralapparat zeigte, aus einem nur etwa 6 $\mu\mu$ breiten Bande bestand. Dieses Bündel,

---

1) Das zweite Rohr, durch das im allgemeinen das Bündel nach Durchlaufen des Prismas hindurch- und heraustritt, hatten wir fortgenommen und die Linse desselben ohne Rohr besonders montiert, da die Reflexionen an der Rohrwand, wie wir beobachteten, in erster Linie an der so oft beklagten spektralen Unreinheit des aus dem Monochromator austretenden Bündels schuld sind.

durch eine Linse parallel gemacht, durchlief einige Blenden, von denen die eine so stark verkleinert werden konnte, daß die beiden nacheinander beobachteten Lichtbündel, das der Hefnerlampe und das der Wolframlampe, in der Kaliumzelle vergleichbare Photoströme hervorriefen. Dicht vor der Kaliumzelle war eine Zerstreuungslinse aufgestellt, um das Bündel auf einen möglichst großen Teil der Kaliumbelegung der Zelle einwirken zu lassen. Die Belegung der Kaliumzelle lag an dem negativen Pole einer Akkumulatorenbatterie von 154 Volt, deren positiver Pol geerdet war. Der Platinring der Kaliumzelle war mit dem Faden eines Einfadenelektrometers verbunden, an dessen Schneiden eine Spannung von ± 120 Volt gegen Erde lag. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug ungefähr 90 Skalenteile für 1 Volt. Die Isolation des dicht neben der Zelle aufgebauten Elektrometers war ausgezeichnet. Die Intensität der Strahlung, die in die Zelle fiel, wurde durch die Aufladezeit für 20 Skalenteile gemessen, d. h. durch die Zeit, in der der Elektrometerfaden nach Aufhebung der Erdung von Skalenteil 0 bis 20 wanderte. (Für besondere Kontrollmessungen wurden zuweilen auch die Aufladezeiten für 10 oder 30 oder 40 Skt. bestimmt.) Der Nullpunkt lag bei Skalenteil – 1,0; die Aufladezeiten wurden aber von Skalenteil 0, nicht von – 1,0 an gerechnet, um eventl. kleine Störungen beim Abheben der Erdung einflußlos zu machen. Besonders hervorgehoben sei noch, daß während einer Meßreihe dauernd Strahlung aus dem Monochromator in die Zelle fiel und nicht zeitweilig durch eine in den Strahlengang gestellte Klappe abgeblendet wurde. Dies geschah nur vor oder nach einer Meßreihe, um einen eventl. vorhandenen Dunkeleffekt zu bestimmen; ein solcher wurde indessen nicht beobachtet. Die beobachteten Aufladezeiten lagen in der Regel zwischen 8 und 40 Sek. (einige wenige über 40 Sek. bis etwa 60 Sek.) und wurden mit einer $^1/_5$ Sek. angebenden Stoppuhr gemessen. Bei der an die Zelle angelegten Spannung, die weit unter der Entladungsspannung lag, bestand, wie besondere Versuche mit einer kleinen elektrischen Lampe zeigten, die in verschiedenen abgemessenen Entfernungen von der Zelle aufgestellt wurde, noch völlig genügende Proportionalität zwischen Aufladezeit und Strahlungsintensität innerhalb der von uns benutzten Zeiten.

Zunächst wurde eine große Reihe von Vorversuchen ausgeführt. Sie waren z. T. notwendig, um die in der Literatur über die Photometrie mit der Kaliumzelle häufig hervorgehobenen Eigentümlichkeiten der Zelle und Schwierigkeiten einer genauen Messung kennen und überwinden zu lernen. Sie bezogen sich ferner auf die geeignete Handhabung der Wolframlampe. Die endgültigen Messungen konnten dann in wenigen aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt werden. Die Messungen der Strahlung der Wolframlampen wurden eingeschlossen durch zwei Messungsreihen mit der Hefnerlampe. Diese zeigten sehr gute Übereinstimmung, wie die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt[1]), in der als Ordinaten die beobachteten Aufladezeiten, als Abszissen die Wellenlängen eingetragen sind; die Punkte beziehen sich auf die erste, die Kreuze auf die zweite Messungsreihe. Jede Reihe wurde, ebenso wie die Reihen bei den verschiedenen Belastungen der Wolframlampen, zunächst in der Reihenfolge 0,56 bis 0,44 und dann zur Kontrolle der Empfindlichkeit in umgekehrter Reihenfolge aus-

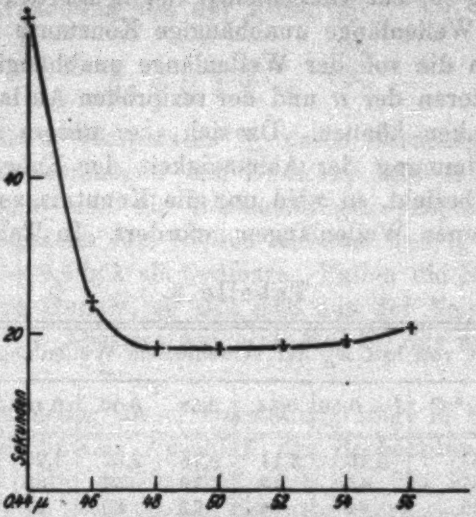


Fig. 1.

---

[1]) Sie gestattet nach Kenntnis der Hefnerlampenenergieverteilung die spektrale Empfindlichkeit der Kaliumzelle in unserer Anordnung zu berechnen.

geführt. Jede Einzelmessung wurde mindestens einmal wiederholt. Infolge geringer Nullpunktsverschiebungen, die sich besonders bei längeren Aufladezeiten zuweilen störend bemerkbar machten, sind die Werte bei der kleinsten Wellenlänge am wenigsten sicher. Es kamen bei dieser immerhin Abweichungen bis zu 10 Proz. ab und zu vor.

Resultate. Die in Gleichung (6) eingehenden α_H und α_W sind, wie oben bemerkt, umgekehrt proportional den beobachteten Aufladezeiten. Somit sind nun sämtliche Größen in der Gleichung (6) zur Berechnung von $\lg E_H$ bekannt bis auf die von der Wellenlänge unabhängige Konstante $\lg C$, in der wir uns auch die von der Wellenlänge unabhängigen Proportionalitätsfaktoren der α und der reziproken Aufladezeiten mit enthalten denken können. Da sich aber unsere Aufgabe nur auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge bezieht, so wird nur die Kenntnis von $C \cdot E_H$ für die verschiedenen Wellenlängen gefordert. In Tab. 3 sind die

Tabelle 3.

Werte von $\lg C E_H$ für verschiedene Wellenlängen λ

Lampe	Temp. ° C	$\lambda = 0{,}56$	0,54	0,52	0,50	0,48	0,46	0,44 μ
W_4	2287	3,45	3,11	2,78	2,35	1,90	1,85	—
W_3	2357	45	12	79	37	88	85	—
W_1	2405	44	14	77	39	91	—	—
W_4	2533	43	08	75	40	90	37	0,87
W_3	2607	47	12	75	35	90	35	82
W_1	2664	50	13	78	37	92	—	—
W_4	2725	41	10	77	35	87	38	90
W_3	2766	44	12	76	33	91	36	85
W_1	2852	53	15	79	38	92	—	—
W_4	2888	38	14	76	35	91	36	89
	im Mittel:	3,452	3,121	2,770	2,364	1,902	1,360	0,866

so berechneten $\lg C \cdot E_H$ eingetragen; jede der Spalten 3 bis 9 bezieht sich auf die Wellenlänge, die darüber vermerkt ist; jede horizontale Reihe auf die in Spalte 2 angegebene Temperatur. Die Übereinstimmung der untereinanderstehenden, sich auf die gleiche Wellenlänge beziehenden Werte ist im allgemeinen eine recht gute. Etwas größere Abweichungen zeigen sich bei der kürzesten Welle, in der außerdem nicht bei allen Belastungen wegen der geringen zur Verfügung stehenden Intensität beobachtet werden konnte. Die letzte horizontale Reihe enthält die Mittelwerte.

Mit welcher Genauigkeit die E_H-Werte durch eine Gleichung von der Form (1) mit einer bestimmten Farbtemperatur T_f

$$E_H = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot T_f}} \tag{11}$$

wiedergegeben werden können, und mit welcher Genauigkeit durch eine Gleichung von der Form (2)

$$E_H = C \cdot \lambda^{-6,4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot T_w}} \tag{12}$$

mit der wahren Temperatur T_w unter Berücksichtigung der Absorptionsbestimmungen von Becker, läßt sich am besten erkennen, wenn man die Beobachtungen graphisch darstellt in einem Diagramm mit $1/\lambda$ als Abszisse und $\lg C E_H + 5 \lg \lambda$ bzw. $\lg C E_H + 6{,}4 \lg \lambda$ als Ordinate. Fallen die Beobachtungspunkte in eine Gerade, so läßt sich aus der Neigung der Geraden gegen die Abszisse das eine Mal T_f, das andere Mal T_w berechnen.

Die Ausführung dieser Darstellung zeigt in beiden Fällen einen ausgezeichneten Anschluß der Beobachtungspunkte an eine Gerade (man ersieht dies auch aus Fig. 2, in der aber aus weiter unten ersichtlichen Gründen als Ordinaten die obengenannten Werte um eine additive Konstante vermehrt, eingetragen sind). Aus den Neigungen findet man

$$T_f = 1840^\circ \quad \text{und} \quad T_w = 1675^\circ \text{ abs.}$$

Bei der in Fig. 2 gewählten Darstellung sollte der Anschluß der Beobachtungspunkte an eine Gerade nicht in beiden Fällen gleich gut sein, denn entweder, man führt den Begriff „Farbtemperatur“ ein und wäre dann gezwungen, das Absorptionsvermögen darzustellen in der Form $A = A_0 e^{\frac{a}{\lambda}}$, oder man nimmt die strenge Gültigkeit der von Becker für das Absorptionsvermögen angegebenen Formel an und könnte dann nicht mehr eine konstante Farbtemperatur erwarten. Da in beiden Fällen der Anschluß an eine Gerade gut möglich ist, so folgt, daß die **Beckerschen** Beobachtungen sich auch ohne Zwang in dem Wellenlängengebiet unserer Beobachtungen in der oben angegebenen Weise darstellen lassen. Die **Ångströmschen** Beobachtungen zeigen allerdings (vgl. unten) in den

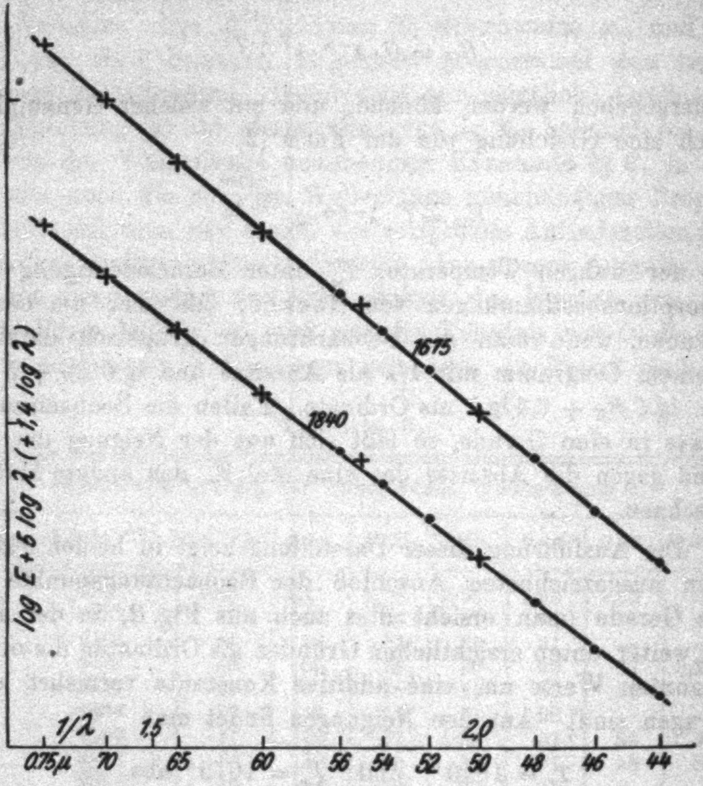


Fig. 2.

höheren Wellenlängen kleine systematische Abweichungen gegenüber Gleichung (11), so daß wir Gleichung (12) vorziehen möchten.

Was den Anschluß unserer Messungen an die früheren, insbesondere die von **Ångström** anbetrifft, so ist von vornherein zu vermuten, daß sich ein solcher leicht schaffen lassen muß, da die aus unseren Messungen berechneten T_f und T_w kaum von den oben angegebenen abweichen. Die graphische

Darstellung der Ångströmschen Beobachtungen (nicht ihrer rechnerisch ausgeglichenen Werte) in der oben angegebenen Weise zeigte uns nun in der Tat, daß sie sich durch Gerade mit der gleichen Neigung wie unsere eigenen Beobachtungen ebenso zwanglos wie mit der Ångströmschen Konstantenwahl darstellen lassen, da ihre Genauigkeit nicht sehr groß ist. Eine Verminderung unserer Ordinatenwerte um die Konstante 2,49 führte unsere Gerade in die über, die bei gleicher Neigung die Ångströmschen Beobachtungen am besten darstellt. Diese Konstante führt damit unsere Werte auch in das von Ångström gewählte absolute Maß über (cal/sec cm^2 in 1 m horizontalem Abstand von der Flamme). In Fig. 2 sind die Beobachtungen von Ångström und von uns in gleichen Einheiten zusammengetragen, also in einer Darstellung, in der als Abszisse $1/\lambda$, als Ordinate $\lg E_H + 5 \lg \lambda$ bzw. $\lg E_H + 6{,}4 \lg \lambda$ gewählt ist. Die Gleichungen (11) und (12) nehmen bei der Wahl dieser Einheiten die endgültige Form an

$$E_H = 0{,}01585 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1840}}, \tag{13}$$

$$E_H = 0{,}700 \cdot \lambda^{-6{,}4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1675}}, \quad \lambda \text{ in } \mu. \tag{14}$$

Hiermit wurden nun rückwärts zum besseren Vergleich die E_H für die verschiedenen Wellenlängen berechnet und in Tab. 4

Tabelle 4.

Intensität der Hefnerlampenstrahlung × 10^7

λ_μ	ber. nach Gleichung (13)	ber nach Gleichung (14)	beob. von Ångström	beob. von Valentiner u. Rössiger
0,75	20,5	18,97	19,5	—
0,70	13,9	13,1	12,6	—
0,65	8,61	8,27	7,9	—
0 60	4,72	4,72	4,45	—
0,56	2,62	2,62	—	2,62
0,55	2,21	2,21	2,44	—
0,54	1,88	1,88	—	1,88
0,52	1,30	1,30	—	1,32
0,50	0,88	0,86	0,88	0,88
0,48	0,55	0,54	—	0,55
0,46	0,34	0,32	—	0,32
0,44	0,199	0,192	—	0,198

neben den von uns und den von Ångström beobachteten Werten eingetragen. Sie zeigt die sehr befriedigende Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten. Der Übersichtlichkeit halber sind die Werte endlich auch noch in Fig. 3 graphisch dargestellt, in der als Ordinaten die E_H, als Abszissen die λ aufgetragen sind. Die ausgezogenen Kurven geben den Verlauf der Gleichungen (13) und (14) wieder, die Beobachtungen von Ångström sind durch Kreuze, unsere Beobachtungen durch Punkte kenntlich gemacht. Die Beobachtungen in den Wellenlängen 0,45 bis 0,60 μ sind in Fig. 3 auch mit 5fach vergrößerten Ordinaten eingezeichnet.

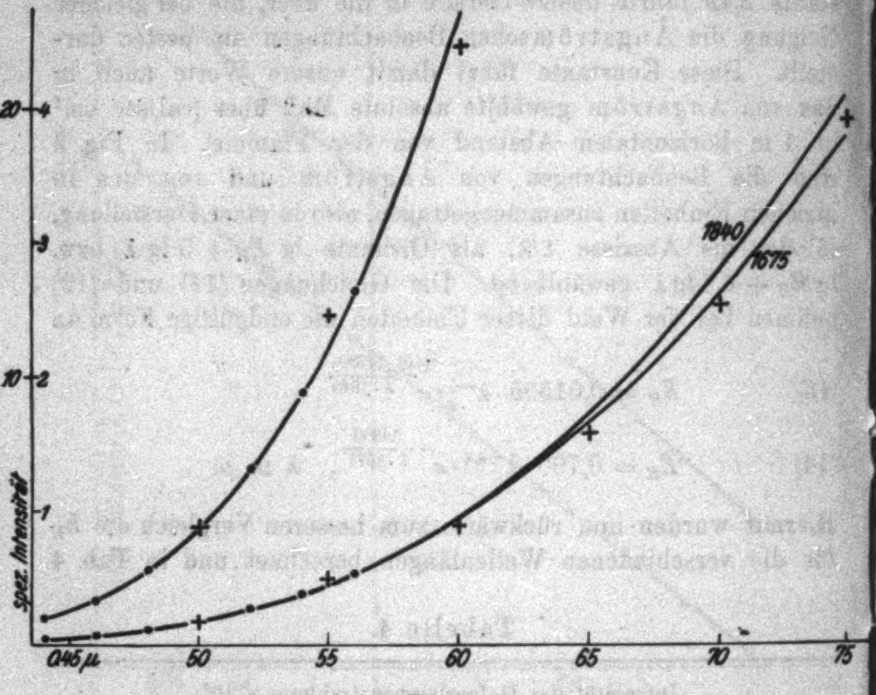


Fig. 3.

Zusammenfassend möchten wir als Resultat der Untersuchung angeben:

Die Strahlung des hellsten Teils einer normalen Hefnerflamme ist im sichtbaren Gebiet durch die Beziehung gegeben:

$$E_H = \text{const.}\,\lambda^{-6.4}\cdot e^{-\frac{14300}{\lambda\cdot 1675}}; \quad \lambda \text{ in } \mu;$$

in ihr hat die Zahl 1675 die Bedeutung der wahren absoluten Temperatur der Hefnerflamme, wenn sich deren Absorptionsvermögen in der von Becker angegebenen Form darstellen läßt[1]); die Farbtemperatur wurde zu 1840° abs. bestimmt.

Ein Teil der bei dieser Untersuchung verwendeten Apparate wurde in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Clausthal, Januar 1925.
Bergakademie, Physikalisches Institut.

---

1) Die wahre Temperatur der Hefnerflamme ist mehrfach und auf verschiedene Weise bestimmt worden. Die gewonnenen Werte sind aber nicht alle ohne weiteres mit dem obigen Resultat zu vergleichen, weil zu ihrer Ableitung zum Teil Konstanten benutzt worden sind, deren Zahlenwerte in der Zwischenzeit auf Grund neuer Beobachtungen Änderungen erfahren haben. Rechnet man, so weit dies möglich, mit dem Wert 14300 als Konstante des Planckschen Gesetzes die früheren Messungen neu durch, so findet man Werte zwischen 1650° und 1715°. Die letzte Bestimmung wurde von H. Senftleben und E. Benedict, Phys. Ztschr. 19. S. 180. 1918, ausgeführt; sie ergab mit $c = 14370$ den Wert 1690° ± 1 Proz.

(Eingegangen 9. Februar 1925.)

2. *Berichtigung;*
von S. Wiesner.

Die in meiner Abhandlung „Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen“1) angegebenen r Werte sind die Gladston-Daleschen, also bedeutet u (S. 441) die spezifische Refraktion $n - 1/d$ und nicht das spezifische Atomvolumen, welches zu der Lorentz-Lorenzschen Atomrefraktion $r_1 = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{m}{d}$ führen würde. Auch diese Größe, welche wegen ihrer direkten Beziehung zur Raumerfüllung einen Anhalt zur strengen theoretischen Abteilung des Gesetzes geben kann, liefert nicht schlechte Werte, wenn man die bedeutende Spannung zwischen den extremen r_1 und Δ Werten bedenkt. Es sind der Reihe nach die Lorentz-Lorenzschen $r_1\sqrt{\Delta}$ für

Br	Cl	Pb	Bi	Zn	S
1,51	1,5	1,51	1,61	1,48	1,53

Dabei wurden die zwei ersten r_1-Werte direkt den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen, die folgenden aus den in der früheren Abhandlung angegebenen Gladston-Daleschen r Werten mit Hilfe des d der Schmelze berechnet. Nur für Bi wurde das höhere $r = 39{,}2$ aus L. Meyers Theorien der modernen Chemie entnommen. Es zeigen aber auch die früher ausgeschlossenen Elemente untereinander eine auffallende Übereinstimmung, nämlich:

Ag	K	P	Hg	Na
0,87	0,77	0,80	0,68	0,75

Auch diese Werte deuten auf einen Grundwert des Δ hin, den man ohne weiteres durch Entfallen von Freiheitsgraden deuten kann. Die auch sonst schwer begreifliche Additivität kann ich nach Durchrechnung anderer Verbindungen nicht aufrecht erhalten.

Wien, im März 1925.

---

1) Ann. d. Phys. Bd. 76. S. 439. 1925.

3. *Zum Termproblem der Dublettspektren, insbesondere der Röntgenspektren;*

von Gregor Wentzel.

---

§ 1. In den ersten Jahren der Bohrschen Atomtheorie sind bekanntlich zahlreiche Versuche unternommen worden, die in die Formeln für die Röntgenfrequenzen eingehenden „*Abschirmungszahlen*“ aus einfachen Vorstellungen über die Anordnung der Elektronen im Atom („Elektronenringe“) theoretisch zu berechnen; doch wurde die Hoffnung, in solcher Weise zu den richtigen Zahlwerten zu gelangen, später aufgegeben, als man aus den neueren Arbeiten von Bohr über das periodische System erfuhr, in wie komplizierter Weise die verschiedenen Elektronenbahnen einander durchdringen. Wohl hat man bei den *optischen* Spektren vielfach Nutzen aus dem Umstand gezogen, daß die „Elektronenschalen“ in erster Näherung durch homogene Kugeloberflächenladungen idealisiert werden können, doch ist eine Übertragung auf die *Röntgenspektren*, wo diese Näherung vermutlich viel eher zulässig ist, noch nicht versucht worden. Tatsächlich werden wir im folgenden zeigen können, daß das Mißtrauen gegen jene Idealisierung ganz ungerechtfertigt ist. Wenn wir bisher noch keine allseitig befriedigende Theorie der Röntgenterme haben, so liegt das nicht an der Unkenntnis des Atommodells bzw. der vielgenannten komplizierten Wechselwirkungen der Elektronen, sondern an der mangelnden Kenntnis der *Quantenregeln*. Auch im folgenden gelangen wir natürlich nicht ohne einen Eingriff in die Quantenvorschriften zum Ziele. Bei dem Vergleich mit der Erfahrung werden wir zwangsläufig dazu geführt, den Einfluß des Eindringens in innere Schalen im unrelativistischen Term durch *halbzahlige* Azimutalquanten k zu beschreiben, oder aber — das kommt bei unsrer Rechengenauigkeit auf dasselbe hinaus — den betreffenden Term im Phasenraum zwischen ganzzahligen k-Werten zu *mitteln*, entsprechend einer Anregung, die W. Heisenberg[1]) kürzlich in der Theorie der Zeemaneffekte gegeben hat. Auf diese Weise gelingt eine Termdarstellung der Röntgenspektren, die den bekannten Gesetzen der relativistischen und Abschirmungsdubletts nicht nur qualitativ, sondern auch in den numerischen Einzelheiten gerecht wird.

Auch an den Millikanschen Ultraviolettspektren werden wir unsere Ansätze mit Erfolg prüfen. In der Tat besitzen die Alkalispektren und die ihnen verwandten Funkenspektren im Prinzip die gleiche Termdarstellung wie die Röntgenspektren; man kann einen Röntgenterm geradezu als die Energie eines einzelnen im Atom *fehlenden* Elektrons auffassen, ebenso wie einen Alkaliterm als die Energie des einzelnen *vorhandenen* Valenzelektrons. Kurz gesagt: die Terme der alkaliähnlichen und der Röntgenspektren unterscheiden sich prinzipiell nur im *Vorzeichen*.

Am Schlusse dieser Arbeit werden wir den Versuch machen, die Gesamtheit aller Alkali- und Röntgenterme als Funktion von nur *zwei* Quantenzahlen n und k darzustellen; zu diesem Zwecke müssen wir dem Azimutalquantum k auch *negative* Werte zuschreiben. Derartige Versuche müssen natürlich problematisch bleiben, solange nicht die anderen aktuellen Fragen der Spektraltheorie (bezüglich der Multiplettspektren, deren Zeemaneffekte und Intensitätsverhältnisse) im Zusammenhang mit dem hier vorliegenden Problem ihre Beantwortung finden.

Um mit dem Einfachsten zu beginnen, werden wir zunächst *unrelativistisch* rechnen, was für das Verständnis der *Abschirmungsdubletts* ausreicht.

I. Die Abschirmungsdubletts.

§ 2. Im Jahre 1920 entdeckte G. Hertz[2]), daß die beiden härteren Absorptionskanten der L-Serie im Moseleydiagramm parallel laufende Kurven ergaben. Er deutete diese Erscheinung dahin, daß die Abschirmungszahlen in den betreffenden Termformeln sich um ein konstantes Glied unterschieden; in der Tat folgt aus

---

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 26. S. 291. 1924.

2) G. Hertz, Ztschr. f. Phys. 3. S. 19. 1920.

$$\nu_1 = R\frac{(Z-\sigma_1)^2}{n^2}, \quad \nu_2 = R\frac{(Z-\sigma_2)^2}{n^2}, \quad \sigma_1 - \sigma_2 = \text{const.}$$

das charakteristische Gesetz:

$$\Delta\sqrt{\nu} = \sqrt{\nu_1} - \sqrt{\nu_2} = \text{const.}$$

Darauf konnte Verfasser[1]) zeigen, daß 2 Termpaare der *M*-Serie und 3 Paare der *N*-Serie das gleiche Gesetz befolgen, und bei einer späteren numerischen Nachprüfung[2]) fand er, daß jene konstanten $\Delta\sqrt{\nu/R}$-Werte ganze Vielfache von 0,58 sind. Kürzlich haben Bowen und Millikan[3]) das Gesetz der Abschirmungsdubletts auch in den optischen Spektren aufgefunden; sie zeigten nämlich, daß beim Vorgehen in der Reihe homologer Funkenspektren (z. B. Na I, Mg II, Al III usw.) die Differenzen $\sqrt{ns} - \sqrt{np}$, $\sqrt{np} - \sqrt{nd}$ sehr bald konstanten Grenzwerten zustreben (vgl. Fig. 1 u. 2, S. 808 u. 810). Voraussetzung dabei ist die richtige Zuordnung der Terme nach ihren „wahren“ Quantenzahlen *n* im Sinne von Bohrs Theorie.

Daß die Abschirmungszahlen σ von der Azimutalquantenzahl *k* abhängen, erklärt sich aus dem Eindringen der exzentrischen Elektronenbahnen in innere Schalen; je kleiner *k*, desto exzentrischer ist die Bahn, desto tiefer dringt sie ins Atominnere ein und desto geringer ist im Mittel die Abschirmung. Diese Abschirmungsunterschiede sollen im folgenden abgeschätzt werden.

§ 3. Wir idealisieren eine Elektronenschale wie erwähnt durch eine homogene Kugeloberflächenladung. Eine Liste der zu verwendenden Bezeichnungen sei vorangestellt:

e, m, h, c = die elementaren Konstanten,

$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$ = Rydbergfrequenz,

$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{e^2}{2Rhc}$ = Wasserstoffradius,

Z = effektive Kernladung *außerhalb* der Schale,

m = Hauptquantenzahl (bzw. effektive Quantenzahl) der Schale,

---

[1]) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **6**. S. 84. 1921.

[2]) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **16**. S. 46. 1923.

[3]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**. S. 209. 1924.

$z = 2m^2$ = Elektronenzahl der Schale,

$\varrho \cong a_0 \frac{m^2}{Z}$ = Schalenradius,

n, k = Quantenzahlen der Elektronenbahn,

$a = a_0 \frac{n^2}{Z}$, $\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}$, T = große Halbachse, Exzentrizität und Umlaufszeit der Bahn,

$W = -hc\nu$ = ihre Energie,

u = exzentrische Anomalie des Elektrons $[0 \leqq u < 2\pi]$,

$r = a(1 - \varepsilon \cos u)$ = Kernabstand des Elektrons zur Zeit: $t = \frac{T}{2\pi}(u - \varepsilon \sin u)[0 \leqq t < T]$,

u_0, t_0 = Werte von u, t beim Durchgang des Elektrons durch die Schale $\left[0 \leqq u_0 < \pi, \quad 0 \leqq t_0 < \frac{T}{2}\right]$.

Wir vergleichen die Energie unserer eindringenden Bahn mit der einer ungestörten Keplerellipse im Felde einer Zentralladung $Z \cdot e$. Dabei wollen wir voraussetzen, daß die Schalenladung z klein ist gegen die Kernladung Z; dann kann man den Einfluß der Schale hinreichend genau durch ein Störungspotential beschreiben, indem nach einem bekannten Satze[1]) die Energiedifferenz ΔW zwischen gestörter und ungestörter Quantenbahn gleich ist dem zeitlichen Mittelwert des Störungspotentials über die ungestörte Bahn. Diese Näherung, bei der man im Energieausdruck Glieder von der Größenordnung $Rhcz^2$ vernachlässigt, ist für die Röntgenspektren völlig ausreichend, desgleichen für die Ultraviolettspektren von Millikan im Grenzfall hoher Ionisation. Wir rechnen zunächst ohne relativistische Korrektionen.

§ 4. Das Störungspotential müssen wir uns erzeugt denken durch eine homogene Flächenladung auf der Kugel vom Radius ϱ und der Gesamtstärke $-ze$ und durch eine Punktladung $+ze$ im Zentrum:

$$\Phi = z e^2 \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}\right) \quad \text{für} \quad 0 < r < \varrho,$$

$$\Phi = 0 \quad \text{für} \quad \varrho < r < \infty.$$

---

1) Vgl. etwa A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 797.

Hiernach wird die Energieänderung:

$$\varDelta W = \frac{1}{T}\int\limits_0^T \Phi\, dt = \frac{z e^2}{T}\int\limits_{-t_0}^{+t_0}\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{r}\right) dt .$$

Indem man beachtet, daß

$$\frac{dt}{r} = \frac{T\, du}{2\pi a},$$

erhält man:

$$\varDelta W = z e^2 \left(\frac{2 t_0}{T\varrho} - \frac{u_0}{\pi a}\right),$$

$$\frac{\varDelta \nu}{R} = -\frac{\varDelta W}{R h c} = 2 z a_0 \left(\frac{u_0}{\pi a} - \frac{2 t_0}{T \varrho}\right).$$

Indem hier durch $2\sqrt{\nu/R} = 2Z/n$ dividiert wird, kommt:

(1) $$\varDelta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{z}{Z}\, n\, a_0 \left(\frac{u_0}{\pi a} - \frac{2 t_0}{T\varrho}\right).$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch umformen vermittelst der Relationen:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{\varrho}(1 - \varepsilon\cos u_0), \qquad \frac{t_0}{T} = \frac{1}{2\pi}(u_0 - \varepsilon \sin u_0):$$

$$\varDelta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{\pi}\,\frac{z a_0}{Z\varrho}\, n\, \varepsilon(\sin u_0 - u_0 \cos u_0).$$

Die hier eingehende Zahl $z a_0/Z\varrho$ hat für alle abgeschlossenen Atomschalen rund den Wert 2 (vgl. die Formeln in § 3), so daß man erhält:

(2) $$\varDelta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{2}{\pi}\, n\, \varepsilon(\sin u_0 - u_0\cos u_0),$$

wo

(2a) $$\cos u_0 = \frac{1}{\varepsilon}\left(1 - \frac{\varrho}{a}\right) = \frac{1 - \frac{m^2}{n^2}}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}}.$$

Im Falle $u_0 < \pi$ (Durchgangspunkt nahe dem Perihel) kann man angenähert den Ausdruck $(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$ durch $^1/_3 \sin^3 u_0$ ersetzen:

$$\varDelta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{2}{3\pi}\, n\, \varepsilon \sin^3 u_0,$$

wo:

$$\sin u_0 = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\varepsilon^2 - \left(1 - \frac{\varrho}{a}\right)^2} = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{-\left(\frac{m}{n}\right)^4 + 2\left(\frac{m}{n}\right)^2 - \left(\frac{k}{n}\right)^2}.$$

Dann folgt:

$$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{2}{3\pi}\,\frac{n}{1-\frac{k^2}{n^2}}\,\sqrt{-\left(\frac{m}{n}\right)^4+2\left(\frac{m}{n}\right)^2-\left(\frac{k}{n}\right)^2}^{\,3} \tag{3}$$

Die Formel (2) läßt sich unmittelbar zur Abschätzung von Termdifferenzen verwenden, wenn von 2 Bahnen, die gleiches n aber verschiedenes k haben, nur die *eine* eindringt. Dies ist z. B. bei den Termpaaren p, d von Na I, Mg II usw. der Fall: die p-Bahnen sind Tauchbahnen, die d-Bahnen nicht (Bohr). In Fig. 1 haben wir die Differenzen $\sqrt{np}-\sqrt{nd}$ nach den empirischen Angaben von Bowen-Millikan, Paschen-Götze und Paschen[1]) eingetragen; die Marken am rechten Rande der Figur zeigen die nach (2) berechneten theoretischen Werte für $Z = \infty$ an. Wir müssen als wesentlich hervorheben, daß wir bei dieser Berechnung für die p-Terme $k = {}^3/_2$ angesetzt haben; mit $k = 2$ bekommt man, wie Tab. 1 zeigt, erheblich zu kleine Werte.

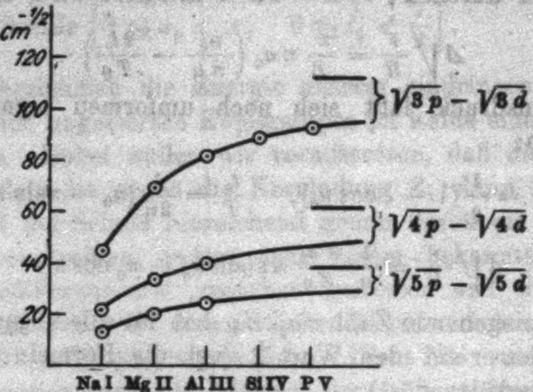


Fig. 1.

Tabelle 1.

	$\sqrt{3p}-\sqrt{3d}$	$\sqrt{4p}-\sqrt{4d}$	$\sqrt{5p}-\sqrt{5d}$
Experiment:	> 100	> 50	> 30
$k = {}^3/_2$	113	62	39
$k = 2$	57	34	22

---

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.

Ähnlich verhält es sich mit der Differenz $\sqrt{2s} - \sqrt{2p}$ in der Reihe Li I, Be II, B III usw., wo die s-Bahn eindringt, die p-Bahn nicht. Nach **Bowen** und **Millikan** ist hier der Grenzwert von $\Delta\sqrt{\nu} = 47$, während man nach Formel (2) mit $k = {}^1/_2$ (für $2s$) 42, mit $k = 1$ aber 17 erhält. Wir werden im folgenden noch weitere Argumente dafür beibringen, daß *die Azimentalquantenzahlen k durchweg (auch bei den Röntgenspektren) scheinbar halbzahlig sind*, und bestätigen damit einen Rückschluß, den vor kurzem F. **Hund**[1]) aus ganz anderen Betrachtungen (über Größenverhältnisse von Schalen und Bahnen) gezogen hat.

§ 5. Will man zwei Terme vergleichen, deren Bahnen *beide* eindringen (ihre Azimutalquantenzahlen mögen sich um δk unterscheiden), so kann man zur ersten Schätzung die Differenzbildung durch Differentiation ersetzen:

$$\delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \delta k \frac{d}{d k} \Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}},$$

wo dann im Differentialquotienten für k ein mittlerer Wert $\bar{k}$ zu nehmen ist.

Wir gehen auf Gl. (1) zurück und bemerken, daß

$$\begin{aligned} \frac{d t_0}{d k} &= \frac{T}{2\pi}\left[\frac{d u_0}{d k}(1 - \varepsilon \cos u_0) - \sin u_0 \frac{d \varepsilon}{d k}\right] \\ &= \frac{T}{2\pi}\left[\frac{d u_0}{d k} \cdot \frac{\varrho}{a} - \sin u_0 \frac{d \varepsilon}{d k}\right] \end{aligned}$$

ist. Durch Einsetzen in (1) folgt:

$$\delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{1}{\pi} \frac{z a_0}{Z \varrho} \cdot n \frac{d \varepsilon}{d k} \delta k \cdot \sin u_0 . \tag{4}$$

Führt man die Differentiation von ε nach k aus, und drückt man $z a_0/Z\varrho$ und $\sin u_0$ ebenso wie in § 4 aus, so folgt:

$$\delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = -\delta k \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\bar{k}}{n} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\bar{k}^2}{n^2}} \sqrt{-\left(\frac{m}{n}\right)^4 + 2\left(\frac{m}{n}\right)^2 - \left(\frac{\bar{k}}{n}\right)^2} . \tag{5}$$

Ist ε nicht sehr von 1 verschieden, so ist $\bar{k}$ praktisch das *arithmetische* Mittel der beiden k-Werte. Das negative Vorzeichen in (5) sagt aus, daß der Term ν mit abnehmendem k wächst (tieferes Eindringen, festere Bindung).

---

[1]) F. **Hund**, Ztschr. f. Phys. **22**. S. 405. 1924; vgl. auch **Born** u. **Heisenberg**, Ztschr. f. Phys. **23**. S. 388. 1924.

Wir haben Gl. (5) benutzt, um den Grenzwert der Differenzen $\sqrt{ns} - \sqrt{np}$ in der Reihe Na I, Mg II, Al III usw. zu berechnen; man vergleiche die theoretischen Marken in Fig. 2. Auch hier kommen wir nur mit *halbzahligen* k-Werten ($k = {}^1/_2$ bzw. ${}^3/_2$, $\bar{k} = 1$) in Übereinstimmung mit der Erfahrung, bei ganzem k (1 bzw. 2, $\bar{k} = {}^3/_2$) würden wir zu $\delta\sqrt{\nu}$-Werten gelangen, die um mehr als 50 Proz. zu hoch sind. Das Eindringen der s-Bahnen in die K-Schale wurde nach Gl. (3) berücksichtigt.

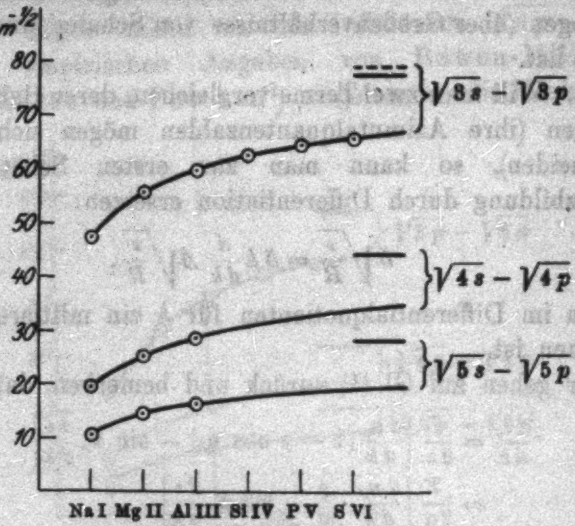


Fig. 2.

Zur Probe haben wir auch $\sqrt{3s}$ und $\sqrt{3p}$ *getrennt* nach Gl. (2) berechnet und die Differenz durch die punktierte Marke in Fig. 2 (oben rechts) angedeutet. Man sieht, daß die Differenzbildung und die Differentiation nach k praktisch zu gleichen Werten führen.

§ 6. Durchdringen die Bahnen, wie bei schweren Atomen, *mehrere* Schalen, so addieren sich natürlich deren einzelne Beiträge. Dies gilt insbesondere für die inneratomaren Bahnen (*Röntgenspektren*); hier gehört zu jedem ganzzahligen Wert von m, für welchen die Wurzel in (5) (d. i. $s \sin u_0$) einen reellen Wert hat, eine von unseren Bahnen durchsetzte Atomschale. Wie man leicht nachrechnet, sind dies im allgemeinen die Schalen $m = \bar{k}$ bis $m = n$; letztere, d. i. die Schale, der die betrachteten n_k-Bahnen selbst angehören, ist mitzuzählen und liefert sogar den größten Beitrag zu $\delta\sqrt{\nu}$ (wegen $\sin u_0 = 1$). Für die innerste der betr. Schalen, welche nur noch von *einer* der beiden Bahnen n_k und n_{k-1} durchsetzt wird, müßte man eigentlich Gl. (2) anwenden; da aber ihr Beitrag zu $\delta\sqrt{\nu}$ sehr gering ist, benutzen wir auch hier ohne beträchtlichen Fehler Gl. (5). Schließlich können wir noch hinreichend genau die Summation über die (ganzzahligen) m durch eine Integration ersetzen, die dann zwischen den (positiven) Nullstellen des Radikanden zu erstrecken ist; wir möchten sogar glauben, daß dadurch dem kontinuierlichen Charakter der wirklichen mittleren Ladungsverteilung im Atom besser Rechnung getragen wird. Wir bilden also (mit $x = m/n$):

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_m \delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} \cong \int dm\,\delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \\ &\qquad -\delta k\cdot\frac{2}{\pi}\,\frac{\bar{k}}{1-\frac{\bar{k}^2}{n^2}}\int dx\sqrt{-x^4+2x^2-\frac{\bar{k}^2}{n^2}}\,. \end{aligned}\right.$$

Da sich das elliptische Integral nicht in übersichtlicher Form darstellen läßt, wollen wir uns zunächst auf den Fall $\bar{k}^2 \ll n^2$ beschränken; wir können dann im Radikanden sowie im Nenner $-\bar{k}^2/n^2$ fortlassen. Dann liefert die Integration:

$$(7)\quad \sum_m \delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = -\delta k\cdot\frac{4\sqrt{2}}{3\pi}\cdot\bar{k} = -\delta k\cdot 0{,}60\cdot\bar{k}\,.$$

Dies ist aber, abgesehen von dem geringen Unterschied im Zahlenkoeffizienten (0,60 statt 0,58) genau das in § 2, S. 805, erwähnte Gesetz, vorausgesetzt, daß wir wie früher die k halbzahlig, bzw. ihre Mittelwerte $\bar{k}$ ganzzahlig nehmen. Hier ist die Entscheidung zugunsten der halbzahligen k ganz eindeutig: Gl. (7) entspricht der Erfahrung, wenn für einen Term $L_{k_1 k_2}$, $M_{k_1 k_2}$[1]) usw.

$$k = k_1 - {}^1\!/_2$$

gesetzt wird.

---

[1]) Nach dem Vorgang von Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., bezeichnen wir die Röntgenterme mit Doppelindizes, deren erster (k_1) die sog. „Grundquantenzahl", deren zweiter (k_2) die „Azimutalquantenzahl" ist.

Nach unserer Auffassung gilt aber das Gesetz (7) nur asymptotisch für $\bar{k}^2 \ll n^2$. Um seinen Geltungsbereich abzugrenzen, haben wir das Integral in Gl. (6) für die in Betracht kommenden Werte $\bar{k}^2/n^2$ graphisch ausgewertet und die Ergebnisse zusammen mit den experimentellen Werten $\varDelta\sqrt{\nu/R}$[1]) in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\bar{k} = 1$	Exp.	Gl. (6)	$\bar{k} = 2$	Exp.	Gl. (6)	$\bar{k} = 3$	Exp.	Gl. (6)
$\sqrt{L_{11}} - \sqrt{L_{21}}$	0,57	0,55						
$\sqrt{M_{11}} - \sqrt{M_{21}}$	0,57	0,57	$\sqrt{M_{22}} - \sqrt{M_{32}}$	1,16	1,06			
$\sqrt{N_{11}} - \sqrt{N_{21}}$	0,56	0,58	$\sqrt{N_{22}} - \sqrt{N_{32}}$	1,12	1,10	$\sqrt{N_{33}} - \sqrt{N_{43}}$	2,5 bis 1,9	1,6
$\sqrt{O_{11}} - \sqrt{O_{21}}$	0,6	0,59	$\sqrt{O_{22}} - \sqrt{O_{32}}$	1,7	1,13			

Sieht man von den obersten *N*- und *O*-Dubletts ab, deren experimentelle Werte mit größerer Unsicherheit behaftet sind, so ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment so gut, wie man bei unserer groben Rechnung nur eben verlangen kann.

§ 7. Die Einführung halber Quantenzahlen ist sicher prinzipiell wenig befriedigend. Wir sind überzeugt, daß in den endgültigen Quantenregeln keine halben Quantenzahlen vorkommen dürfen und daß das scheinbare Auftreten solcher immer darauf schließen läßt, daß in Wirklichkeit im Sinne von Heisenberg[2]) eine Mittelung im Phasenraum zwischen ganzzahligen *k*-Zuständen zu erfolgen hat.

Tatsächlich können wie im vorigen überall

$$W(k - 1/2) \quad \text{durch} \quad \int\limits_{k-1}^{k} W(k)\, dk$$

ersetzen, ohne die Genauigkeit unserer Rechnungen zu gefährden. Bei der Differenzbildung zweier benachbarter Terme wird nämlich einerseits:

---

[1]) Wir entnehmen diese aus A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 458, 459. Vgl. auch G. Wentzel, a. a. O. Die benutzten Termwerte haben bereits eine relativistische Reduktion erfahren. Diese Reduktion ist zwar nach unserer jetzigen Auffassung (vgl. II. Teil, § 11) nicht ganz exakt, dürfte aber hier ausreichend genau sein.

[2]) Vgl. das Zitat in § 1.

$$W(k + {}^1/_2) - W(k - {}^1/_2) = \frac{\partial W}{\partial k} + \frac{1}{24}\frac{\partial^3 W}{\partial k^3} + \cdots \tag{8}$$

andererseits:

$$\int\limits_k^{k+1} W\,dk - \int\limits_{k-1}^{k} W\,dk = \frac{\partial W}{\partial k} + \frac{1}{12}\frac{\partial^3 W}{\partial k^3} + \cdots \tag{8a}$$

Wir zeigten aber in § 5 (Schlußbemerkung), daß die Differenz (8) praktisch durch $\partial W/\partial k$ ersetzt, das Glied mit $\partial^3 W/\partial k^3$ also vernachlässigt werden kann. Mit kaum geringerer Berechtigung dürfen wie aber dann auch das nur doppelt so große Glied in (8a) vernachlässigen; d. h. bei unserer Rechengenauigkeit werden (8) und (8a) identisch.

Wir glauben, aus prinzipiellen Gründen der Formulierung (8a) vor (8) den Vorzug geben zu dürfen[1]) und stellen

---

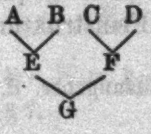
[1]) Tatsächlich kann man die Mittelungsvorschrift als eine konsequente Weiterentwicklung der Bohr-Sommerfeldschen Quantenvorschriften ansehen. $\frac{1}{h}\frac{\partial W}{\partial k} = \nu_{kl}$ ist die Frequenz der durch das Eindringen hervorgerufenen Periheldrehung der Bahn. Andererseits ist die Frequenzdifferenz eines Abschirmungsdubletts nach den alten Quantenvorschriften (Bohrs Korrespondenztheorem):

$$\frac{W(k) - W(k-1)}{h} = \frac{1}{h}\int\limits_{k-1}^{k} \frac{\partial W}{\partial k}\,dk = \int\limits_{k-1}^{k} \nu_{kl}\,dk = \nu(k) - \nu(k-1),$$

wo $\nu(k) = \int\limits_0^k \nu_{kl}\,dk$. Nach der Auffassung von Heisenberg ist dies nun noch nicht die richtige Quantenfrequenz; um zu dieser zu gelangen, muß man die Mittelung, durch welche man ν_{kl} in $\Delta W/h$ überführte, an den Termen $\nu(k)$, $\nu(k-1)$ nochmals wiederholen:

$$\nu_{qu} = \bar{\nu}(k) - \bar{\nu}(k-1), \quad \bar{\nu}(k) = \int\limits_{k-1}^{k} \nu(k')\,dk' = \int\limits_0^k \nu(k')\,dk' - \int\limits_0^{k-1} \nu(k')\,dk'.$$

Jeder der Terme $\bar{\nu}(k)$ und $\bar{\nu}(k-1)$, aus denen sich ν_{qu} ableitet, leitet sich selbst wiederum aus je zwei Termen ab. Das Verfahren erinnert (nach einer Bemerkung von Prof. Sommerfeld) an die Verzweigung eines Stammbaumes:



deshalb im folgenden den unrelativistischen Term immer durch

$$\int_{k-1}^{k} W\,dk = \overline{W}$$

dar, wo die Integrationsgrenzen k und $k-1$ *ganze* Zahlen sind und W die nach der Separations- (oder Störungs-)methode berechnete Bahnenergie als Funktion der Phasenintegrale nh und kh ist. Sollte sich diese Formulierung in Zukunft nicht bewähren, so würde die im folgenden vorgeschlagene allgemeine Quantenvorschrift etwas abzuändern sein (durch Einführung halber k anstelle der Mittelung), in ihren Folgerungen aber unberührt bleiben.

II. Die relativistischen Dubletts.

§ 8. Wie bekannt, hat Sommerfeld[1]) 1915 gezeigt, daß sich gewisse charakteristische Frequenzdifferenzen der Röntgenspektren als relativistische Energiedifferenzen berechnen lassen, wobei nur ein einziger empirischer Parameter, die „Abschirmungszahl“, theoretisch unbestimmt blieb. Später verlor Sommerfelds Theorie an Beweiskraft, als man erkannte, daß das verschieden tiefe Eindringen der Bahnen oft einen viel größeren Einfluß auf den Termwert haben sollte als die Relativitätskorrektion. Tatsächlich kann die Methode der Quantelung durch Separation niemals zur richtigen Termformel für die Röntgenspektren führen, da sie automatisch in den unrelativistischen Term (das Hauptglied der relativistischen Entwicklung) und in die relativistischen Korrektionsglieder die *gleiche* Azimutalquantenzahl k einführt. Wir werden aber zeigen können, daß *vermöge des in § 7 vorgeschlagenen Quantenansatzes für den unrelativistischen Term eine widerspruchsfreie relativistische Theorie der Röntgendubletts möglich wird.*

§ 9. Wir denken uns eine n_k-Bahn unter Berücksichtigung des Eindringens in die gegebenen Atomschalen nach der gewöhnlichen Separationsmethode gequantelt und ihre Energie nach der relativistischen Feinstrukturkonstanten

---

[1]) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915, S. 493f.

$$\alpha^2 = \left(\frac{2\pi e^2}{hc}\right)^2$$

entwickelt:

$$W(n, k) = W_0(n, k) + \alpha^2 \cdot W_1(W_0, k) + \cdots \tag{9}$$

Wir lassen dabei W_1 als Funktion von W_0 und k (nicht n, k) stehen, so wie es sich direkt aus der radialen Quantenbedingung ergibt.1) Wir behaupten nun, daß wir zur richtigen Termdarstellung der Röntgenspektren gelangen, wenn wir in (9) gemäß § 7 $W_0(n, k)$ durch

$$\overline{W}_0(n, k) = \int\limits_{k-1}^{k} W_0(n, k')\, dk' \;{}^{2)} \tag{10}$$

ersetzen. Für die im relativistischen Glied W_1 eingehende Zahl k, die wie zur Unterscheidung k_2 nennen, kann man dann mit gleicher Berechtigung die obere oder die untere Grenze des Integrals (10) wählen. Es liegt natürlich eine Willkür darin, daß wir nur W_0, nicht W_1 mitteln; wir kommen in § 15 auf diesen Punkt zurück. Man erhält so die zusammenfassende Termformel:

$$\begin{cases} W(n, k_1, k_2) = \overline{W}_0(n, k_1) + \alpha^2 W_1(\overline{W}_0(n, k_1), k_2) + \cdots \\ 1 \leqq k_2 \leqq k_1 \leqq n, \qquad k_2 = k_1 \text{ oder } k_1 - 1. \end{cases} \tag{11}$$

Zu einem bestimmten Werte von k_2 ($k_2 = k$) gehören jeweils *zwei* Werte von k_1, nämlich $k_1 = k$ und $k_1 = k + 1$; für $k_1 = k$ erfolgt die Mittelung (10) zwischen $k - 1$ und k, für $k_1 = k + 1$ dagegen zwischen k und $k + 1$. Diese beiden Terme bilden zusammen ein Abschirmungsdublett; tatsächlich kommen wir bei Vernachlässigung der Relativität auf die Formeln des I. Teiles zurück:

$$W(n, k, k) - W(n, k + 1, k) = \overline{W}_0(n, k) - \overline{W}_0(n, k + 1) + \cdots. \tag{12}$$

---

1) Die radiale Quantenbedingung hat nämlich die Form (man beachte $W = W_0 + \alpha^2 W_1 + \cdots$).

$$n - k = F(W, k) = F_0(W_0, k) + \alpha^2 F_1(W_0, W_1, k) + \cdots$$

Durch Vergleichung der Koeffizienten von α^0 und α^2 ergibt sich:

$$W_0 = W_0(n, k), \qquad W_1 = W_1(W_0, k), \cdots$$

2) Bzw. durch

$$\overline{W}_0(n, k) = W_0(n, k - 1/2).$$

Vgl. die Schlußbemerkung in § 7.

Andererseits gehören, wie schon oben gesagt, zu einem bestimmten Werte $k_1 = k$ jeweils *zwei* Werte k_2, nämlich $k_2 = k$ und $k_2 = k - 1$; diese beiden Terme haben offenbar das gleiche unrelativistische Glied $\bar{W}_0$ und bilden daher ein rein relativistisches Dublett:

$$(13)\quad \begin{cases} W(n, k, k-1) - W(n, k, k) \\ = \alpha^2[W_1(\bar{W}_0(n, k), k-1) - W_1(\bar{W}_0(n, k), k)] + \cdots \end{cases}$$

Werden die k_1-, k_2-Werte durch die in (11) angegebenen Bedingungen eingeschränkt, so sieht man leicht, daß die Dublett-typen (12) und (13) im Niveauschema alternierend aufeinander folgen, so wie es durch die Erfahrung gefordert wird.

§ 10. Unsere früher entwickelte Methode zur Berechnung der Abschirmungsdubletts ordnet sich nach (12) völlig in unsere neue Quanteiungsvorschrift (11) ein. In analoger Weise können wir jetzt nach Gl. (13) den Einfluß des Eindringens in innere Schalen auf die Größe der *relativistischen Dubletts* berechnen. Wir werden zeigen, daß (13) eine Voraussage der *relativistischen Abschirmungszahlen* gestattet.

Auch auf die Alkalispektren sind unsere Formeln anwendbar, wenn man k_1 mit deren „azimutaler", k_2 mit der „inneren" Quantenzahl identifiziert. Die Formel (13) gestattet dann die Berechnung der Dubletts $(p_1 p_2)$, $(d_2 d_3)$ usw. Man kann dabei auch auf eine Berechnung von $\bar{W}_0$ verzichten und dafür direkt den empirischen (unrelativistischen) Termwert einsetzen. Approximiert man hier noch etwas gröber, so gelangt man zu der gleichen Formel, mit der Landé[1]) so erfolgreich den Gang der optischen Dubletts mit der Seriennummer, dem Element usw. abgeschätzt hat.

Nach (11) und (10) ist klar, daß zu verschiedenen k_1-Werten verschiedene Termgrößen gehören, solange nur W_0 von k abhängt, gleichviel ob diese Abhängigkeit durch Eindringen in Atomschalen oder in geringerem Maße durch Polarisation des Atomrumpfes (Dipolfeld) hervorgerufen ist. Nur beim reinen Coulombfelde wird W_0 völlig von k unabhängig; die Abschirmungsdubletts verschwinden, und die relativistischen Dubletts treten je nach dem Werte von n zu Tripletts, Quartetts usw. zusammen. *Für die Spektren von H, He^+, Li^{++} usw.,*

---

1) A. Landé, Ztschr. f. Phys. **25**. S. 46. 1924.

und nur bei diesen, führt also unsere Methode automatisch auf Sommerfelds Theorie zurück.

§ 11. Zur Berechnung der Abschirmungszahlen in den relativistischen Dubletts werden wir das Atommodell in gleicher Weise idealisieren wie im I. Teil: durch einen Kern und eine Reihe konzentrischer homogen mit negativer Ladung belegter Kugeloberflächen. Bei dieser Idealisierung (Kugelsymmetrie) ergibt sich aber — darauf möchten wir gleich hier hinweisen — eine prinzipielle Schwierigkeit für den Fall $k_2 = n$ („Kreisbahnen"). Nach unserer Vorschrift berechnen wir ja im Prinzip das Relativitätsglied $W_1(\overline{W}_0, k_2)$ mit einer Bahn $\bar{n}_{k_2}$, deren Achsenverhältnis $\bar{n}/k_2 < n/k_2$ ist.[1]) Diese Bahn ist aber im Falle $k = n$ $(\bar{n}/k < 1)$ gar nicht konstruierbar; W_1 wird imaginär. Es ist aber auch von vornherein klar, daß für diese im Wasserstoff-Grenzfalle kreisförmigen Bahnen unser idealisiertes Atommodell nicht ausreichend ist, weil hier von „Eindringen" gar keine Rede sein kann. Wir müssen also vorderhand auf die Berechnung der Terme $n = k_2$ (L_{22}, M_{33} usw., $2\,p_2$, $3\,d_3$ usw.) verzichten.

Wir setzen zunächst den Fall, daß die Bahn nur eine *einzige* Schale durchdringt. Dann können wir mit W_1 genau so verfahren, wie im I. Teil mit W_0: wir können nach Potenzen von z/Z entwickeln und die Glieder mit $(z/Z)^2$ vernachlässigen.[2]) Das Hauptglied der Entwicklung $(z = 0)$ kennen wir bereits aus der Theorie von Sommerfeld. Wir setzen an:

$$(14)\begin{cases} -W_1\left(\overline{W}_0(n, k), k\right) = Rhc\left[\dfrac{Z^4}{n^4}\left(\dfrac{n}{k} - \dfrac{3}{4}\right) + \gamma z Z^3 + \cdots\right] \\ -W_1\left(\overline{W}_0(n, k), k - 1\right) = Rhc\left[\dfrac{Z^4}{n^4}\left(\dfrac{n}{k-1} - \dfrac{3}{4}\right) + \gamma' z Z^3 + \cdots\right] \end{cases}$$

Nach (13) wird also die relativistische Dublettdifferenz:

$$(15)\qquad \frac{\varDelta\nu}{R} = -\frac{\varDelta W}{Rhc} = \alpha^2\left[\frac{Z^4}{n^3 k(k-1)} + (\gamma' - \gamma)\, z Z^3 + \cdots\right].$$

Dies vergleichen wir mit der üblichen halbempirischen Formel[3])

$$(16)\quad \frac{\varDelta\nu}{R} = \alpha^2 \frac{(Z + z - s)^4}{n^3 k(k-1)} = \alpha^2\left[\frac{Z^4}{n^3 k(k-1)} + \frac{4(z - s)Z^3}{n^3 k(k-1)} + \cdots\right]$$

---

1) Man definiert: $\overline{W}_0 = -RhcZ^2/\bar{n}^2$; dann sieht man leicht ein, daß stets $\bar{n} < n$.

2) Vgl. § 8. Die dort angewandte Störungsmethode kommt gerade auf die Vernachlässigung von $(z/Z)^2$ heraus.

3) Man beachte, daß bei uns (vgl. § 8) Z die effektive Kernladung am Orte des Aphels, die wahre Kernladung also gleich $Z + z$ ist.

Durch Gleichsetzung der Koeffizienten von Z^2 in (15) und (16) erhält man den theoretischen Wert der „Abschirmungszahl“ s:

$$s = z\left[1 - \frac{n^2 k(k-1)}{4}(\gamma' - \gamma)\right]. \tag{17}$$

Es kommt also alles darauf an, die Koeffizienten γ, γ' in (14) als Funktionen der Quantenzahlen zu bestimmen.

Durchdringt die Bahn *mehrere* Schalen, so addieren sich deren Beiträge zu s wiederum in erster Näherung. Für Schalen, die noch innerhalb des Perihels liegen, gilt (14) mit $\gamma = \gamma' = 0$; äußere Schalen haben überhaupt keinen Einfluß auf die Dublettgröße. Mit den früheren Bezeichnungen können wir also allgemein schreiben:

$$s = \sum_{m=1}^{n} z\left[1 - \frac{n^2 k(k-1)}{4}(\gamma' - \gamma)\right]. \tag{17a}$$

§ 12. Die Quantelung der in eine Schale eindringenden Bahn unter Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit ist ausgeführt in einem Artikel von A. Sommerfeld und dem Verf. im VI. Bande des Marxschen „Handbuches der Radiologie“, S. 218 ff. Die radiale Quantenbedingung für die n_k-Bahn lautet [daselbst, Gl. (39)]:

$$\tag{18} \left\{ \begin{aligned} \frac{(n-k)h}{2} = {} & \frac{B_1}{\sqrt{-A_1}} \cdot \left[\pi - \arccos \frac{B_1 + A_1 \varrho}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}}\right] \\ & - \sqrt{-C_1} \arccos \frac{B_1 + \frac{C_1}{\varrho}}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}} \\ & + \frac{B_2}{\sqrt{-A_1}} \cdot \arccos \frac{B_2 + A_2 \varrho}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}} \\ & - \sqrt{-C_2}\left[\pi - \arccos \frac{B_2 + \frac{C_2}{\varrho}}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}}\right]. \end{aligned} \right.$$

Hier sind die arc cos immer positiv und $< \pi$ zu nehmen. Die Größen A_i, B_i, C_i haben folgende Bedeutung:

$$A_1 = 2mW + \frac{W^2}{c^2}, \qquad A_2 = 2m\left(W - \frac{e^2 z}{\varrho}\right) + \frac{1}{c^2}\left(W - \frac{e^2 z}{\varrho}\right)^2,$$

$$B_1 = me^2 Z\left(1 + \frac{W}{mc^2}\right), \quad B_2 = me^2(Z+z)\left(1 + \frac{1}{mc^2}\left(W - \frac{e^2 z}{\varrho}\right)\right),$$

$$C_1 = -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}\left(1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{k^2}\right), \quad C_2 = -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}\left(1 - \frac{\alpha^2 (Z+z)^2}{k^2}\right).$$

Wir haben jetzt die Gl. (18) nach α^2 zu entwickeln und schreiben zu diesem Zwecke:

$$A_i = A_{i0} + \alpha^2 a_i + \cdots,\quad B_i = B_{i0} + \alpha^2 b_i + \cdots,$$

$$C_i = C_{i0} + \alpha^2 c_i + \cdots \quad (i = 1,\ 2),$$

wo

$$A_{10} = 2m W_0, \qquad A_{20} = 2m\left(W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho}\right),$$

$$B_{10} = m e^2 Z, \qquad B_{20} = m e^2 (Z + z),$$

$$C_{10} = -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}, \qquad C_{20} = -\frac{k^2 h^2}{4\pi^2},$$

$$a_1 = m\left(2 W_1 + \frac{W_0^2}{2Rhc}\right), \qquad a_2 = m\left(2W_1 + \frac{\left(W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho}\right)^2}{2Rhc}\right),$$

$$b_1 = m e^2 Z \cdot \frac{W_0}{2Rhc}, \qquad b_2 = m e^2 (Z + z) \cdot \frac{W_0 - \frac{e^2 z}{\varrho}}{2Rhc},$$

$$c_1 = \frac{h^2 Z^2}{4\pi^2}, \qquad c_2 = \frac{h^2 (Z + z)^2}{4\pi^2}.$$

Setzt man zunächst in (18) $\alpha^2 = 0$, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für W_0. Durch Entwickeln nach Potenzen von z/Z kann man sich überzeugen, daß hierbei W_0 im Grenzfalle $z \ll Z$ in Übereinstimmung mit unseren früheren Rechnungen [Gl. (2)] herauskommt:

$$\sqrt{-\frac{W_0}{Rhc}} = \frac{Z}{n} + \varDelta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z}{n} + \frac{2}{\pi} n\,\varepsilon(\sin_0 - u_0 \cos u_0). \tag{19}$$

Die Bestimmungsgleiehung für W_1 erhält man, indem man (18) nach α^2 differenziert und dann $\alpha^2 = 0$ setzt:

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} 0 = &\left(\frac{b_1}{\sqrt{-A_{10}}} + \frac{B_{10} a_1}{2\sqrt{-A_{10}^3}}\right)\left[\pi - \arccos\frac{B_{10} + A_{10}\varrho}{\sqrt{B_{10}^2 - A_{10} C_{10}}}\right] \\ &\qquad + \frac{c_1}{2\sqrt{-C_{10}}} \arccos\frac{B_{10} + \frac{C_{10}}{\varrho}}{\sqrt{B_{10}^2 - A_{10} C_{10}}} \\ &+ \left(\frac{b_2}{\sqrt{-A_{20}}} + \frac{B_{20} a_2}{2\sqrt{-A_{20}^3}}\right) \cdot \arccos\frac{B_{20}^2 + A_{20}\varrho}{\sqrt{B_{20}^2 - A_{20} C_{20}}} \\ &\qquad + \frac{c_2}{2\sqrt{-C_{20}}} \cdot \left[\pi - \arccos\frac{B_{20} + \frac{C_{10}}{\varrho}}{\sqrt{B_{20}^2 - A_{20} C_{20}}}\right] \\ &+ \frac{1}{\sqrt{A_{10}\varrho^2 + 2B_{10}\varrho + C_{10}}}\left[\varrho \cdot \left(b_1 - a_1\frac{B_{10}}{A_{10}}\right) + \frac{1}{2}\left(c_1 - a_1\frac{C_{10}}{A_{10}}\right)\right. \\ &\qquad \left. - \varrho\left(b_2 - a_2\frac{B_{20}}{A_{20}}\right) - \frac{1}{2}\left(c_2 - a_2\frac{C_{20}}{A_{20}}\right)\right]. \end{aligned}\right.$$

Hier ist nun wiederum nach Potenzen von z/Z zu entwickeln. Für $z = 0$ wird Gl. (20) natürlich durch das erste Glied des Ansatzes (14) befriedigt, da dann auch $W_0 = -RhcZ^2/n^2$ ist. Der Koeffizient von z^1 liefert darauf die gesuchte Bestimmungsgleichung für die in (14) vorkommende Unbekannte γ bzw. γ'. Benutzt man für W_0 in dieser Näherung Gl. (19), so lautet das Ergebnis der etwas umständlichen Rechnung:

$$\text{(21)} \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma \cdot n^3 &= \frac{3}{z}\left(\frac{n}{k} - 1\right) \cdot \frac{2}{\pi}\,\overline{n\varepsilon(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)} + \frac{D_k}{\pi} \\ \gamma' \cdot n^3 &= \frac{3}{z}\left(\frac{n}{k-1} - 1\right) \cdot \frac{2}{\pi}\,\overline{n\varepsilon(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)} + \frac{D_{k-1}}{\pi} \end{aligned} \right.$$

Hier deutet die Überstreichung die auszuführende Mittelung zwischen $k - 1$ und k an; D_k ist eine Funktion von $\overline{W}_0$, k und ϱ, die, wenn man wie früher $\varrho/a = m^2/n^2$ setzt, in unserer Näherung folgende Form annimmt:

$$\text{(22)} \quad \left\{ \begin{aligned} D_k = {} & \left[\frac{3n}{m^2}\left(\frac{n}{k} - 1\right) - \frac{1}{k}\right] \cdot \arccos \frac{1 - \frac{m^2}{n^2}}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}} \\ & + \frac{2}{k} \cdot \arccos \frac{\frac{k^2}{m^2} - 1}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}} - \frac{1}{\sqrt{-\frac{m^4}{n^2} + 2m^2 - k^2}} \cdot \\ & \left\{ \frac{1 - \frac{k^2}{m^2}}{1 - \frac{k^2}{n^2}} \left[\frac{n}{k}\left(1 - \frac{m^2}{n^2}\right) + \left(\frac{m^2}{k^2} - 1\right)\right] \right. \\ & \left. - \left(\frac{2n}{k} - 1\right)\left(\frac{k^2}{m^2} + \frac{m^2}{n^2}\right) - \frac{m^2}{k^2} + 5\,\frac{n}{k} - 2 \right\} \end{aligned} \right.$$

Führt man (21) in (17a) ein und setzt schließlich $z = 2m^2$, so erhält man als Wert der Abschirmungszahl des Dubletts ($k_2 = k$, $k - 1$):

$$\text{(23)} \quad \left\{ \begin{aligned} s = \sum_{m=1}^{n} \Bigg[& 2m^2 - \frac{3}{2\pi} n^2 \overline{\varepsilon(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)} \\ & - \frac{m^2 k(k-1)}{2\pi}(D_{k-1} - D_k) \Bigg] \cdot \end{aligned} \right.$$

Die Mittelung des Ausdrucks $\varepsilon(\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$ zwischen $k - 1$ und k wird hier ausreichend genau dadurch bewerkstelligt, daß man denselben für $k - {}^1/_2$ bildet [vgl. (2a)].

§ 13. Zur Prüfung unserer Formeln an der Erfahrung stehen uns, da die Terme $k_2 = n$ ausscheiden (vgl. § 10), nur die Dubletts (M_{22} M_{21}), (N_{22} N_{21}) und (N_{33} N_{32}) zur Verfügung. Die numerischen Werte der einzelnen Glieder in (23) haben wir für die in Betracht kommenden Terme in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Die daraus berechneten Zahlen s sind mit den empirisch ermittelten[1]) in Tab. 5 verglichen; die Übereinstimmung ist wiederum sehr befriedigend. Damit ist zum ersten Male eine theoretische Berechnung von Abschirmungszahlen gelungen, die den Erfahrungstatsachen gerecht wird. *Die relativistischen Dubletts sind ebenso wie die Abschirmungsdubletts ohne jeden willkürlichen Parameter als Funktion der ganzen Zahlen n, k, m allein dargestellt.*

Bei den Dubletts (M_{22} M_{21}), (N_{22} N_{21}), deren empirische s-Werte einigermaßen zuverlässig sind, liegen die berechneten Werte allerdings etwas oberhalb der Fehlergrenze; dies ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß die von uns gebrauchten Werte der Schalenradien ($\varrho = a_0\, m^2/Z$) zu klein sind. Letzteres erhellt insbesondere daraus, daß der mittlere Kernabstand in einer Ellipsenbahn nicht gleich a, sondern gleich $a(1 + \frac{1}{2}\varepsilon^2)$ ist; die mittleren Radien der L- und M-Schale, insbesondere aber der an stark exzentrischen Bahnen reichen N-Schale, werden also in Wirklichkeit größer sein als wir annahmen, was eine Verringerung der Abschirmungszahlen zur Folge hat. Aus dem gleichen Grunde brauchen wir *nicht* damit zu rechnen, daß die M-Bahnen in die N-Schale, die N-Bahnen in die O-Schale eindringen, was eigentlich bei dem Ansatz $\varrho = a_0\, m^2/Z$ der Fall sein würde.

Tabelle 3.

Werte von $\frac{3}{2\pi} n^2 s (\sin u_0 - u_0 \cos u_0)$

m	$n = 3$ $k = 3/2$	$n = 4$ $k = 3/2$	$n = 4$ $k = 5/2$
1	—	—	—
2	0,77	0,56	—
3	3,72	2,64	1,68
4	—	7,08	5,96
$\sum_m$	4,49	10,28	7,64

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 7. S. 86, 1921 und G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 16. S. 46, 1923. Wir haben die

Tabelle 4.

Werte von $\frac{1}{\pi} m^2 D_k$ 1)

m	$n = 3$		$n = 4$		
	$k = 1$	$k = 2$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$
1	0,67	—	0,67	—	—
2	5,28	1,20	5,29	1,28	—
3	14,01	4,84	13,98	4,85	1,74
4	—	—	26,85	10,55	5,07
$\sum_m$	19,96	6,04	46,74	16,68	6,81

Tabelle 5.

	(M_{22}, M_{21})	$(N_{22}\ N_{21})$	$(N_{33}\ N_{32})$
n	3	4	4
k	2	2	3
s (exp.)	8,4 ± 0,2	17,0 ± 0,8	24,2 ± 2,5
s (theor.)	9,6	19,7	22,8

Eine weitere Prüfungsmöglichkeit bieten uns wieder die Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren. Diese Verfasser identifizieren die Dubletts $(3p_2, 3p_1)$, $(4p_2, 4p_1)$ und $(4d_3, 4d_2)$ völlig mit unseren oben berechneten Röntgendubletts $(M_{22}\ M_{21})$, $(N_{22}\ N_{21})$ und $(N_{33}\ N_{32})$ und berechnen auch deren Abschirmungszahlen s nach der Sommerfeldschen Formel (16). Fig. 3 stellt diese s-Werte für die Dubletts $3p$ und $4p$ der Na-homologen Spektren graphisch dar. Modellmäßig besteht hier gegenüber den Röntgenspektren nur der Unterschied, daß die M- und N-Schale fehlen, die Summation in (23) also nur über die Schalen K und L ($m = 1$ und 2) zu erstrecken ist. Die so berechneten s-Werte sind durch die Marken unten rechts in der Figur angedeutet. Wie man sieht, streben die empirischen Kurven wieder sehr gut gegen die theoretischen Asymptoten. Die d-Bahnen dringen nicht in die L-Schale ein

---

Mittelwerte von s neu berechnet und in Tab. 5 mit ihrem (aus den Schwankungen berechneten) wahrscheinlichen Fehler angegeben.

1) Merkwürdigerweise ergibt sich D_k als nahezu von n unabhängig, was aus (22) kaum direkt entnommen werden kann. Auch gilt immer näherungsweise: $\frac{k(k-1)}{2\pi}(D_{k-1} - D_k) = 1$. (Anm. bei der Korrektur.)

und eignen sich daher nicht zur Prüfung unserer Ansätze. Bei anderen Elementen sind die betreffenden Terme nicht ausreichend in die höheren Funkenspektren verfolgt.

§ 14. Da unsere Formeln die *Termdifferenzen* der Röntgenspektren so zutreffend wiedergeben, liegt es nahe zu versuchen, ob man nicht auch die *absoluten Termgrößen* mittels der Formeln (11), (14), (19), (21), (22) exakt vorausberechnen kann. Hier ist aber zu beachten, daß die Termgrößen selbst noch durch die „äußere Abschirmung“ beeinflußt werden, die wir bisher nicht berücksichtigt haben, weil sie sich bei der Differenzbildung immer weghebt. Dieser Einfluß besteht darin, daß auf der rechten Seite in (11) noch das (konstante) Potential der außerhalb des Bahn-Aphels liegenden Schalen auf das Elektron hinzukommt. Es zeigt sich, daß die Radien der äußeren Schalen nicht scharf genug zu definieren sind, um über den allgemeinen Gang der äußeren Abschirmung[1] hinaus eine genauere Termberechnung zu ermöglichen.

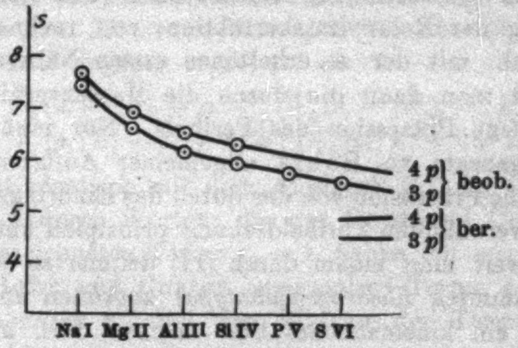


Fig. 3.

III. Bemerkungen zum Problem der Quantenvorschriften.

§ 15. Nach den numerischen Erfolgen der in § 9 formulierten Quantelungsvorschrift wird man sich fragen, welches der tiefere Sinn dieser Vorschrift ist und in welcher Weise sich dieselbe zur Anwendung auf andere Probleme verallgemeinern läßt. Natürlich sind wir dabei zunächst auf Mutmaßungen angewiesen.

---

[1] Vgl. N. Bohr u. D. Coster, Ztschr. f. Phys. 12. S. 342, 1923.

Auf den ersten Blick scheint es befremdend, daß in unserer Vorschrift (11) die Mittelbildung zwischen $k-1$ und k *nicht* an der Gesamtenergie, sondern nur an dem unrelativistischen Term W_0 auszuführen ist. Empirisch kann kein Zweifel bestehen, daß die Mittelung so und nicht anders zu erfolgen hat; denn würde man etwa auch im relativistischen Gliede W_1 zwischen $k-1$ und k mitteln, so würde man falsche Zahlenkoeffizienten in den relativistischen Dublettformeln erhalten, und es dürfte auch schwer sein, den charakteristischen Wechsel zwischen Abschirmungs- und relativistischen Dubletts zu erklären. Die Vorschrift (11) erinnert an Bohrs Verfahren zur Berechnung der Relativitätskorrektion: erst rechnet man unrelativistisch; mit der so erhaltenen ersten Näherung $\overline{W}_0$ berücksichtigt man dann die durch die Massenveränderlichkeit hervorgerufene Präzession des Perihels. Nur muß man hier — im Gegensatz zu Bohrs allgemeiner Auffassung — die relativistische Präzession von der durch das Eindringen (bzw. das Dipolfeld) veranlaßten Periheldrehung prinzipiell unterscheiden.

Inwieweit man einem durch (11) definierten *Atomzustand* einen bestimmten *Elektronenbahntypus* zuordnen und sich von demselben ein kinematisches Bild machen darf, möge dahingestellt bleiben. Wir möchten glauben, daß alle Modellvorstellungen nur einen korrespondenzmäßigen Sinn haben, ähnlich wie die Vorstellung der harmonischen Oszillatoren, durch welche man sich die monochromatischen Sprungfrequenzen klassisch emittiert denken kann. So gute Dienste uns auch die einfachen Vorstellungen der Bahnen und Schalen bei der Rechnung geleistet haben, so dürfen wir sie doch nicht zu wörtlich nehmen.

§ 16. Im Grunde genommen enthält die Vorschrift (11) *drei* verschiedene Quantenzahlen n, k_1, k_2, während die Bahn selbst (soweit man noch von einer solchen sprechen kann) durch *zwei* Quantenzahlen n, k bestimmt ist. Es fragt sich, ob nicht etwa *die Termgröße als Funktion dieser zwei Quantenzahlen allein* dargestellt werden kann. Dies gelingt in der Tat, wenn man die Beschränkung der Zahlen k auf positive Werte fallen läßt.[1]) Statt (11) kann man auch schreiben:

---

[1]) Ein negatives k kann man sich dadurch entstanden denken, daß bei der Bildung des Phasenintegrals $k h = \int p_\varphi \, d\varphi$ die Bahnkurve in verkehrter Zeitfolge durchlaufen wird.

$$\text{(11a)} \quad \left\{ \begin{aligned} & W(n,k) = \bar{W}_0(n,k) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n,k),k) + \cdots \\ & \qquad -n \leqq k-1 < k \leqq n, \qquad k \neq 0. \end{aligned} \right.$$

Daß diese Formulierung mit (11) völlig identisch ist, sieht man folgendermaßen ein. Da in die radiale Quantenbedingung (28) k nur quadratisch eingeht, können W_0 und W_1 nur von $|k|$ abhängen[1]):

$$W_0(n,-k) = W_0(n,k), \qquad W_1(W_0,-k) = W_1(W_0,k).$$

Aus (10) folgt also:

$$\bar{W}_0(n,-k) = \bar{W}_0(n,k+1).$$

Nun geht für *positives* k der Ausdruck $W(n,k)$ (11a) unmittelbar in den Ausdruck $W(n,k,k)$ (11) über ($k_1 = k_2 = k$). Bei *negativem* k dagegen ergibt (11a):

$$\begin{aligned} W(n,k) &= \bar{W}_0(n,-|k|) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n,-|k|),-|k|) + \cdots \\ &= \bar{W}_0(n,|k|+1) + \alpha^2 W_1(\bar{W}_0(n,|k|+1),|k|) + \cdots \end{aligned}$$

und dies ist identisch mit dem Ausdruck (11) für $k_2 = k_1 - 1 = |k|$. Mit anderen Worten: die von Bohr und Coster[2]) als „*normal*“ bezeichneten Terme $k_2 = k_1$ haben bei uns *positives* k, die nach Bohr und Coster „*anormalen*“ Terme $k_2 = k_1 - 1$ dagegen *negatives* k. Bei der Bildung der Termdifferenzen wird nach (11a) einerseits:

$$\text{(12a)} \quad W(n,+k) - W(n,-k) = \bar{W}_0(n,k) - \bar{W}_0(n,k+1) + \cdots$$

ein Abschirmungsdublett [vgl. (12)], andererseits

$$\text{(13a)} \quad \left\{ \begin{aligned} & W(n,-k+1) - W(n,k) \\ & \quad = \alpha^2[W_1(\bar{W}_0(n,k),k-1) - W_1(\bar{W}_0(n,k),k)] + \cdots \end{aligned} \right.$$

ein relativistisches Dublett [vgl. (13)]. Da die Mittelungsgrenzen $k-1$ und k zwischen $-n$ und $+n$ liegen müssen und außerdem der Wert $k = 0$ wegen Divergenz des relativistischen Termes ausfällt [vgl. 11a)], bleiben noch genau $2n-1$ verschiedene k-Werte übrig, welche exakt den wirklichen Röntgentermen entsprechen. Z. B. haben die N-Terme ($n = 4$)

N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	$N_{44}\ldots$
$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4\ldots$

---

[1]) Nach der Bedeutung der Wurzel-Vorzeichen in (18) ist die Hauptquantenzahl hier als $n = |k| + |n'|$ zu definieren!

[2]) N. Bohr u. D. Coster, Ztschr. f. Phys. 12, S. 342, 1923; vgl. insbesondere S. 365.

bzw. die k-Werte:

$$\underbrace{+1\quad -}\overbrace{1\quad +}\underbrace{2\quad -}\overbrace{2\quad +}\underbrace{3\quad -}\overbrace{3\quad +}4\ldots$$

Hier deuten die unteren Klammern nach (12a) die Abschirmungsdubletts, die oberen nach (13a) die relativistischen Dubletts an. Genau analog verhält es sich in den übrigen Schalen.

Wir sehen also in der Tat, daß die Formulierungen (11) und (11a) in ihren Folgerungen völlig übereinstimmen. Welche von beiden richtig, d. h. verallgemeinerungsfähig ist, muß die Zukunft lehren.

§ 17. Zur Prüfung der Verallgemeinerungsfähigkeit bietet sich als nächstliegendes Problem das der *Alkali-Zeemaneffekte.* In dieser Hinsicht scheint uns bemerkenswert, daß sich die Landéschen Aufspaltungsfaktoren g der Alkalien als Funktion der im vorigen Paragraphen vorgeschlagenen (positiven und negativen) Quantenzahl k *allein* darstellen lassen, während bei Landé sowohl k_1 (bzw. k) als k_2 (bzw. j) eingeht. Es wird nämlich einfach

$$g = \frac{k}{k - {}^1/_2} = \frac{k}{\bar{k}} \,. \tag{24}$$

Diese Formel gibt, wie Tab. 6 zeigt,

Tabelle 6.

	s	p_1	p_2	d_2	d_3
k	1	-1	2	-2	3
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$

die bekannten g-Werte in einfachster Weise wieder.

Man kann sich die Entstehung des Faktors (24) im Rahmen der Vorschrift (11a) etwa folgendermaßen denken. Bei Anwesenheit des Magnetfeldes tritt in Gl. (9) rechterhand noch die magnetische Energie

$$W_m = k \cos \vartheta \cdot \mathfrak{o} h \tag{25}$$

hinzu; hier bedeutet $\mathfrak{o}$ die (normale) Larmorfrequenz und ϑ den Neigungswinkel des Impulsmomentes k gegen die Feldrichtung. Letzterer ist, wegen der auszuführenden Mittelung über k, nicht von vornherein angebbar. Beim normalen Zeemaneffekt ist bekanntlich

$$\cos \vartheta = \frac{m}{k} \,,$$

wo die magnetische Quantenzahl m ganzzahlig zu nehmen ist. Setzen wir hier

$$\cos\vartheta = \frac{\bar{m}}{\bar{k}}, \tag{26}$$

wo sowohl $\bar{m}$ als $\bar{k}$ halbzahlige Mittelwerte sind, so erhalten wir mit (25) die richtige magnetische Aufspaltung:

$$W_m = \bar{m}\cdot\frac{k}{\bar{k}}\cdot\mathfrak{o}h = \bar{m}\cdot g\cdot\mathfrak{o}h\,. \tag{27}$$

Die Zahl der Zeemankomponenten ergibt sich zu $2\,|\,k\,|$.[1] Natürlich ist diese Überlegung willkürlich und provisorisch; wir wollen damit nur andeuten, daß man wahrscheinlich, auch ohne der Edelgasschale ein magnetisches Moment zuzuschreiben, zu einer konsequenten Theorie der anomalen Zeemaneffekte wird gelangen können.

§ 18. Obwohl es uns somit gelungen ist, alle *Termgrößen* der Alkalien als Funktionen von n und k allein darzustellen, so sprechen doch die charakteristischen *Intensitätsregeln*, insbesondere die *Auswahlregeln* dafür, daß den Quantenzahlen k_1, k_2 eine gesonderte physikalische (vielleicht auch nur korrespondenzmäßige) Bedeutung zukommt. Nächst dem Intensitätsproblem scheint uns die brennendste Frage die, wie sich die *Triplett-* und allgemein die *Multiplett-Strukturen* der übrigen Elemente relativistisch deuten lassen. Daß die Intervallgrößen derselben qualitativ der relativistischen Formel folgen, ist von Landé[2] gezeigt worden; wie aber die charakteristischen Intervall*verhältnisse* (2 : 1 in den p-Tripletts, 3 : 2 in den d-Tripletts usw.) relativistisch herauskommen könnten, ist aus der Relativitätsformel für das *H*-Atom und die Alkalien durchaus nicht zu ersehen. Zur Termdarstellung der *Alkali*spektren gelangten wir ausgehend von der relativistischen *Wasserstoff*-Formel, unter Berücksichtigung des hinzutretenden Edelgasrumpfes. Ähnlich wird eine Theorie der *Erdalkali*-Spektren auf der noch unbekannten relativistischen Termformel des *Helium*-Spektrums aufgebaut werden müssen.

---

[1] Dieselbe Zahl ist (nach E. C. Stoner) maßgebend für die Häufigkeit, mit welcher der Term in der abgeschlossenen Schale realisiert ist.

[2] Vgl. das Zitat auf S. 816.

Zusammenfassung.

Man gelangt zu einer vollständigen Termdarstellung der Röntgenspektren, sowie der Alkalispektren, wenn man die Energie einer n_k-Bahn mit Rücksicht auf die Relativität und das Eindringen in innere Schalen nach der Separationsmethode berechnet, dieselbe nach der relativistischen Feinstrukturkonstante α^2 entwickelt und das (unrelativistische) Hauptglied, ähnlich wie in einem Vorschlag von **Heisenberg**, zwischen $k-1$ und k mittelt.

Besonders einfach gestaltet sich die Rechnung im Fall der Röntgenspektren und der **Millikanschen** Ultraviolettspektren unter der Annahme

$$\text{Schalenladung} \ll \text{Kernladung}.$$

Man erhält die Größe der Abschirmungsdubletts (Teil I) und die Abschirmungszahlen der relativistischen Dubletts (Teil II) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Insbesondere ergibt sich in der Näherung $k^2 \ll n^2$ das Gesetz der Abschirmungsdubletts:

$$\Delta \sqrt{\nu / R} = 0{,}6 \cdot \text{ganze Zahl}.$$

Von prinzipieller Bedeutung scheint uns der Umstand, daß sich alle Alkali- bzw. Röntgenterme als Funktion nur *zweier* Quantenzahlen n und k darstellen lassen, wenn man für k auch *negative* Werte zuläßt (Teil III). Im Grenzfalle des H-Atoms führt unsere Methode automatisch auf **Sommerfelds** Feinstrukturtheorie zurück.

München, Institut f. theoretische Physik,
Februar 1925.

(Eingegangen 23. Februar 1925.)

3. *Elektronenreflexion in Gasen. (Untersuchung von Wasserstoff);*
von H. Baerwald.

I. Einleitung, Versuchsanordnung, Methodik.

1. *Einleitung.* Während oberhalb der Anregungsgrenze die potentielle Energie des Atoms und Moleküls beim Zusammenstoß mit einem Elektron — vom Wirkungsgrad der Ausbeute sei abgesehen — vermehrt wird, liegt unterhalb der Anregungsgrenze der Fall komplizierter. Nach heutiger Kenntnis darf allgemein gesagt werden, daß bei den im Sinne des Elektronenschalenbaues elektrisch „neutralen" Atomen der Edelgase und bei den elektropositiven Atomen der Metalle echte Reflexion ohne Energieverlust, bei elektronegativen Atomen bzw. Molekülen dagegen zunächst eine Adsorption des Elektrons durch das Atom oder Molekül, also ein Verlust an potentieller Energie des Atoms oder Moleküls stattfindet, dem dann beim Wiederfreiwerden des Elektrons ein Verlust an kinetischer Energie des Elektrons nachfolgt. Hierbei braucht noch nicht an unechte Reflexion, d. h. an eine im Augenblick des Stoßes eintretende Bindung des Elektrons durch das Atom und eine darauffolgende Loslösung gedacht werden. Es genügt, den Stoßvorgang als Durchquerungswirkung der äußersten Wirkungssphäre des Atoms oder Moleküls anzunehmen.

Zum ersten Male ist das Problem von den Hrn. J. Franck und G. Hertz[1]) behandelt und in Versuchen mit Helium und Wasserstoff studiert worden. Der Grund zur Wiederaufnahme durch die vorliegende Untersuchung liegt in der von Hrn. C. Ramsauer[2]) aufgefundenen Durchlässigkeit des Edelgasatoms bei niedrigen Elektronengeschwindigkeiten. Während die Hrn. J. Franck und G. Hertz bei dem ziemlich undurchlässigen Helium echte Reflexion ohne wesentlichen Energie-

---

1) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. phys. Ges. **15.** S. 373. 1913.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64.** S. 513. 1921; **66.** S. 546. 1921; **72.** S. 345. 1923; Jahrb. d. Rad. u. El. **19.** S. 345. 1923.

verlust feststellen, läßt z. B. das stark durchlässige Argon eine erhebliche Änderung in den Reflexionsverhältnissen bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten erwarten. Damit ist der Hauptpunkt der beabsichtigten Untersuchungsreihe gekennzeichnet. Die Gegensätzlichkeit des Verhaltens der Edelgasreflexion zu derjenigen im schwach negativen Wasserstoff dient dabei zur näheren Charakterisierung. Ihr ist die vorliegende Mitteilung gewidmet.

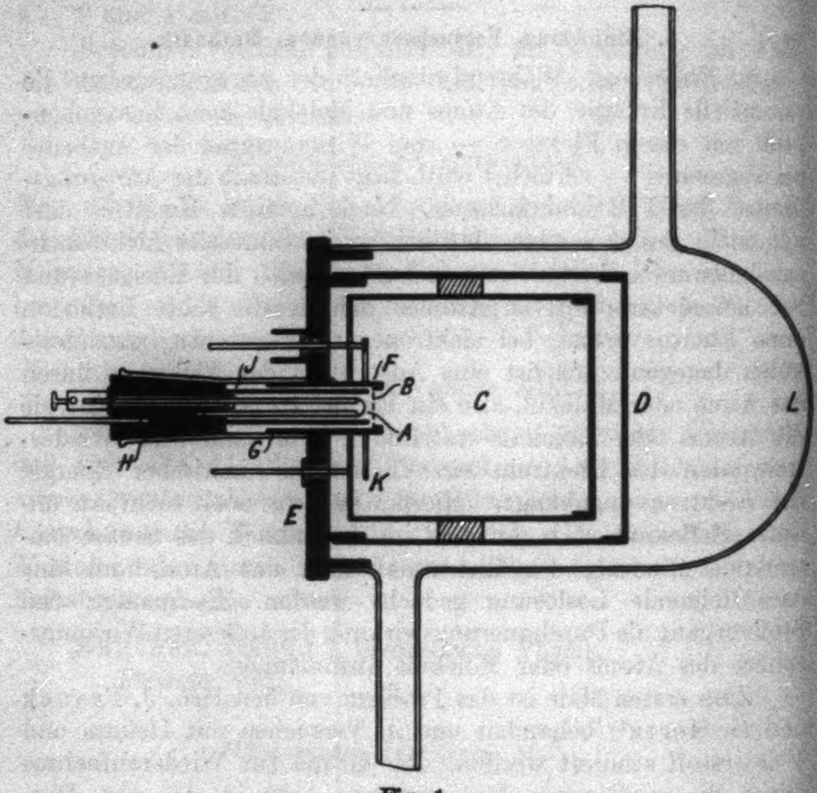


Fig. 1.

2. *Die Versuchsanordnung.* Die Glühkathode A (Fig. 1) sendet durch ein feinmaschiges Netz B Elektronen in den Beobachtungsraum C von 55 mm Durchmesser und 68 mm Tiefe. Vom Erdschutzzylinder D (Durchmesser 65 mm, Tiefe 75 mm) ist C durch Bernstein isoliert. Der Erdschutz ist durch die Vorderplatte E vervollständigt, die nach innen das Rohr F

als Netzhalter, nach außen den Rohrstutzen *G* zur Führung des Kathodenkonus *H* und seiner Heizstromzuführungen trägt. *H* ist von *E* und *G* durch Glasrohr isoliert. Der Wolframglühfaden von 0,01 mm Durchmesser, der 1,8—2,0 Amp. benötigt, ist gekrümmt eingespannt. Der kleinste Abstand vom Netz beträgt 2 mm. Zur guten Ausbildung des beschleunigenden Feldes trägt der Konus *H* noch ein Schutzrohr *J*, welches, bis nahe an das Netz reichend, die von *A* auslaufenden Kraftlinien auf das Netz konzentriert. Durch Bernstein isoliert, gehen durch die Platte *E* zwei Zuführungen in das Innere, die eine an den Auffänger *C*, die andere an den Ring *K* von 30 mm Durchmesser und 3 mm Breite, der, ebenso wie das Netz *B*, um 2 mm hinter der Vorderkante von *F* zurückliegend und *F* konzentrisch umgebend, vollständig frei im Raume von *C* angebracht ist.

Der Schutz *D* und *E* liegt an Erde, die Glühkathode *A* an einer Batterie von 24 Volt, und zwar so, daß unter Parallelschaltung eines Widerstandes von 200 Ω die Zuführung in der Mitte dieses Widerstandes angebracht ist. Die Stelle stärkster Glut besitzt also das vom Voltmeter angezeigte Potential. Ring *K* und Auffänger *C* können entweder beide an das Elektrometer gelegt werden, oder Ring *K* allein bei geerdetem Auffänger *C*. Im ersten Falle wird die gesamte primäre Strahlenmenge erfaßt, im zweiten die gegen den Ring *K* hin reflektierte Menge allein. Das Elektrometer nebst Schutz ist isoliert aufgestellt. Mit ihm zusammen kann Ring und Auffänger, oder der Ring allein durch eine zweite Batterie von 20 Volt auf negatives Potential gebracht werden. Hierdurch wird die primäre Gesamtstrahlung, bzw. die reflektierte Menge als Funktion der gegengeschalteten Spannung in ihrer Geschwindigkeitsverteilung aufgenommen.

Sämtliche Metallteile sind aus Messing. Die Gasfüllung wird entweder durch Strömung erneuert oder nur für jede einzelne Versuchsreihe. In letzterem Falle werden die Hähne vor und hinter dem Versuchsgefäß *L* geschlossen, wenn das durch die Kapillare vom Vorratsbehälter nachströmende Gas den gewünschten, mit dem Kompressionsmanometer bestimmten Druck hat. Das Versuchsgefäß ist von zwei Kühlgefäßen abgesperrt. Sie tauchen in flüssige Luft und sind bei Benutzung der Durchströmungsmethode mit Kohle beschickt, sonst leer.

Der zur Untersuchung dienende Wasserstoff wird elektrolytisch aus 10 Proz. Kalilauge mit Ni-Elektroden gewonnen und über P_2O_5 getrocknet.

3. *Methode der Beobachtung.* Mit obiger Anordnung ist die alte Methode Lenards[1]) gegeben. Die ursprüngliche Form ist in einer von mir bereits früher gewählten Weise abgeändert[2]), die sich dann empfiehlt, wenn man zu quantitativen Zwecken die Gesamtmenge des Primärstrahls erfassen will, um auf sie die Sekundärwirkung zu beziehen. Nun kann zwar diese Absicht im vorliegenden Falle nicht verwirklicht werden, weil es nicht möglich ist, die Sekundärwirkung, hier die reflektierten Mengen, quantitativ zu erfassen. Dagegen kommt ein anderer Vorteil der vorliegenden Anordnung zur Geltung. Das Netz, die Quelle der Primärstrahlung, bildet mit dem Auffänger ein praktisch zentrales Feld, das die abgebremsten Elektronengeschwindigkeiten nicht nur in ihren Normalkomponenten, sondern ganz erfaßt.

Ähnlich steht es mit der Beobachtung der reflektierten Mengen an dem ringförmigen Auffänger. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß er mit seiner Umgebung zusammen die Bedingungen eines zentralen Feldes erfüllt.[3]) Im hohen Vakuum gewiß. Zweifelhaft ist es aber, ob dies auch für den gaserfüllten Raum gilt. Bei abgebogenen Strahlen ist auch schiefer Einfall denkbar. Hier kann nur der Versuch entscheiden, über den das Folgende (Nr. 6) berichtet.

Der Vorgang bei der Messung war in erster Linie darauf berechnet, Schwankungen der primären Elektrizitätsmenge zu umgehen. Als Ursachen solcher Schwankungen kommen hauptsächlich zwei in Betracht: Beeinflussung der Elektronenemission des Glühdrahtes durch den Wasserstoff und Bildung von Doppelschichten an den Metalloberflächen. Letztere war öfter zu beobachten; J. Franck und G. Hertz[4]) haben die Erscheinung früher beschrieben, so daß sich ein Eingehen hierauf erübrigt. Während dauernde Kühlung die Störung durch Doppelschichten im wesentlichen beseitigt, sind die

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8.** S. 188. 1902.

[2]) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **65.** S. 167. 1921.

[3]) H. Baerwald, Phys. Zeitschr. **20.** S. 337. 1919; Ann. d. Phys. **60.** S. 20. 1919.

[4]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. phys. Ges. **15.** S. 391. 1913.

Schwankungen in der Ergiebigkeit der Glühkathode nicht zu umgehen; die Ergiebigkeit wächst mit dem Wasserstoffdruck. In folgender Weise werden die Schwankungen der primären Intensität unschädlich gemacht. Jede Versuchsreihe beginnt erst, nachdem Glut und Feld die Kathode auf Strom so lange beansprucht haben, wie eine Reihe selber dauert. Dann beginnt die Hauptbeobachtung. Maßgebend ist in ihr der Primärstrom ohne Bremsfeld. Er wird so einreguliert, daß der Elektrometerausschlag etwa 10 cm in 10 Sek. beträgt. Dann werden die Ausschläge bei bremsenden Feldern in der gleichen Zeit genommen. Eine feste Reihenfolge wird hierbei nicht eingehalten. Jeder Wert bei angelegtem Bremsfeld ist von zwei solchen ohne Bremsfeld eingefaßt. Überschreitet die Differenz zwischen ihnen die Größe eines Zentimeters, so wird neu auf den ursprünglich angenommenen Ausschlag eingestellt und die betreffende Bremsfeldbeobachtung verworfen.

Ist die Geschwindigkeitsverteilung des Primärstroms durch Verbindung von Ring und Auffänger mit dem Elektrometer durchgemessen, so kommt nach Erdung des Auffängers bei alleiniger Verbindung des Ringes mit dem Elektrometer die reflektierte Menge an die Reihe. Zunächst wird durch mehrfache Kontrolle das Verhältnis der gesamten reflektierten zur gesamten primären Menge, d. h. der beiden entsprechenden Ausschläge beider Reihen ohne Bremsfeld sichergestellt. Dann wird ebenso verfahren wie oben. Jede Bremsfeldbeobachtung der Reflexion wird durch zwei vorher und nachher aufgenommene Werte ohne Gegenfeld kontrolliert. Man bekommt auf diese Weise zwei zusammengehörige Beobachtungsreihen für die Geschwindigkeitsverteilung der primären und reflektierten Mengen, von welchen man die Gewißheit hat, daß sie eine einwandfreie Charakterisierung des Reflexionsvorganges darstellen.

II. Reflexion.

a) Mengen.

4. $(R/P)_{\text{total}} = f(p)$. Die soeben beschriebenen zusammengehörigen Beobachtungsreihen der Primärströmung P und der reflektierten Mengen R liefern Paare integraler Geschwindigkeitsverteilungskurven. Aus diesen Kurven seien die Anfangswerte, d. h. die ohne Bremsfeld beobachteten Werte entnommen. Sie bedeuten die gesamten Mengen mit allen vor-

kommenden Geschwindigkeiten. Der Totalwert der reflektierten Mengen R sei auf die Einheit der gesamten Primärmengen bezogen. Es werde also $(R/P)_{\text{total}}$ gebildet und als Funktion der Drucke p dargestellt. Dann finden sich folgende, für alle benutzten beschleunigenden Spannungen von 2, 4, 8, 10, 12

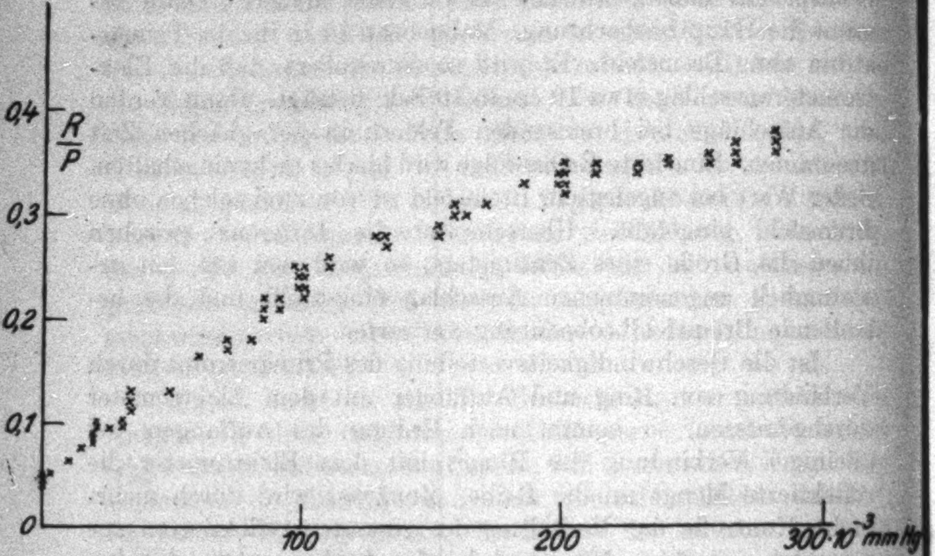


Fig. 2.

und 14 Volt gleichmäßig geltenden, in Fig. 2 niedergelegten Ergebnisse:

a) Mit zunehmendem Druck steigt die Reflexion.

b) Die Abhängigkeit der Reflexion vom Druck ist für alle Geschwindigkeiten gleich.

Ergänzend sei hierzu bemerkt:

Die Punktfolge müßte im Nullpunkt des Koordinatensystems münden. Daß sie es nicht tut, liegt am Einfluß der Gefäßwände. Die Kurve zeigt, daß dieser bei etwa $30 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, entsprechend einer freien Weglänge für Elektronen von 16 mm unmerklich wird.

Die Kurve verläuft mit Krümmung gegen die Abszissenachse hin, die offenbar von der mit zunehmendem Druck wachsenden Absorption verursacht wird.

Da die Ausschläge für P_{total} rund 10 cm (Nr. 3) betragen, bedeutet die erste Dezimale für R 1 cm, die zweite 1 mm. Hieraus ergibt sich, daß die Häufung der Punkte eine sehr genaue Gültigkeit des zweiten der obigen Sätze aussagen.[1]) Es zeigt sich ferner die Zuverlässigkeit der Elektrometerangaben. Tatsächlich arbeitete die Anordnung so ruhig, daß noch Millimeterbruchteile in 30 sec. als reell beurteilt werden konnten.

b) Geschwindigkeiten.

5. *Die integralen und differentialen Geschwindigkeitsverteilungskurven.* Die ursprünglichen Ergebnisse der Bremsfeldbeobachtungen sind in den integralen Geschwindigkeitsverteilungskurven der Primärmengen P und der Reflexion R niedergelegt. Diese stellen die aufgefangenen Mengen als Funktion des Gegenfeldes dar. Jeder Punkt summiert alle Geschwindigkeiten, welche über seiner eigenen Geschwindigkeitshöhe liegen. Graphische Differentiation liefert hieraus die differentialen Geschwindigkeitsverteilungskurven. Die Mengenverhältnisse zwischen Reflexion und Primärströmung, wie sie direkt beobachtet werden und in Nr. 4, Fig. 2 verwertet sind, können jetzt außer Betracht bleiben. Es mögen vielmehr die Geschwindigkeitsverteilungen der P und R auf je 100 Teilchen bezogen werden. Eine Auswahl aus dem aufgenommenen Beobachtungsmaterial ergibt das Bild der Fig. 3a—d, welche für 4, 7, 10 und 13 Volt beschleunigende Spannung die integralen und differentialen Mengenverteilungen in einem Druckbereich von $p = 20 - 300 \cdot 10^{-3}$ mm Hg darstellt.

Man entnimmt dieser Darstellung folgendes.

A. P-Kurven.

α) *Druckvariationen.*

1. Bei niedrigen Drucken scharfe Maxima an den oberen Geschwindigkeitsgrenzen. Daneben wenige kleinere Geschwindigkeiten. Die Maxima sind gegenüber der beschleunigenden Primär-

---

1) Eine kleine Abweichung hiervon scheint darin zu bestehen, daß die geringeren Spannungen von 2 und 4 Volt dazu neigen, in der Punkthäufung der $(R/P)_{\text{total}}$ die oberen Werte zu liefern, Spannungen von 8—14 Volt die unteren. Indes dürfte der Grund hierzu nur darin zu suchen sein, daß die 2 und 4 Volt-Beschleunigungen etwas größere Stromdichte erforderten, um für P in 10 sec 10 cm Ausschlag zu liefern als die höheren Spannungen. Eine Andeutung für die Überschreitung der Anregungsspannung ist hierin nicht zu erblicken. Erst das Auftreten positiver Ionen überhalb 16 Volt macht die Gesetzmäßigkeit der Fig. 2 ungültig.

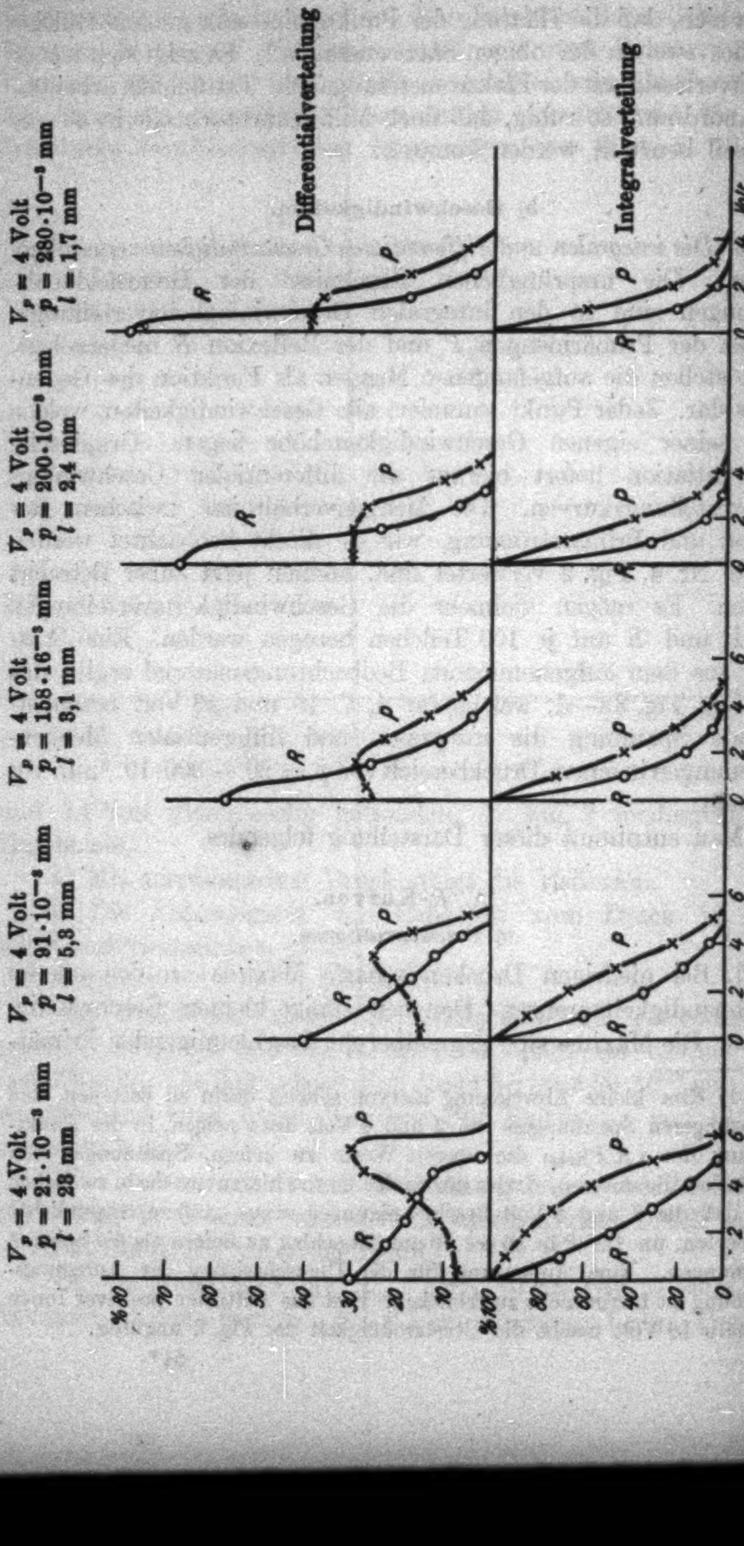

V_p = 4 Volt
$p = 21 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 28 mm
V_p = 4 Volt
$p = 91 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 5,3 mm
V_p = 4 Volt
$p = 158 \cdot 16^{-3}$ mm
l = 3,1 mm
V_p = 4 Volt
$p = 200 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 2,4 mm
V_p = 4 Volt
$p = 280 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 1,7 mm
Differentialverteilung
Integralverteilung
R
p
%80
70
60
50
40
30
20
10
%100
80
60
40
20
0
2
4
6
Volt

Fig. 3b.

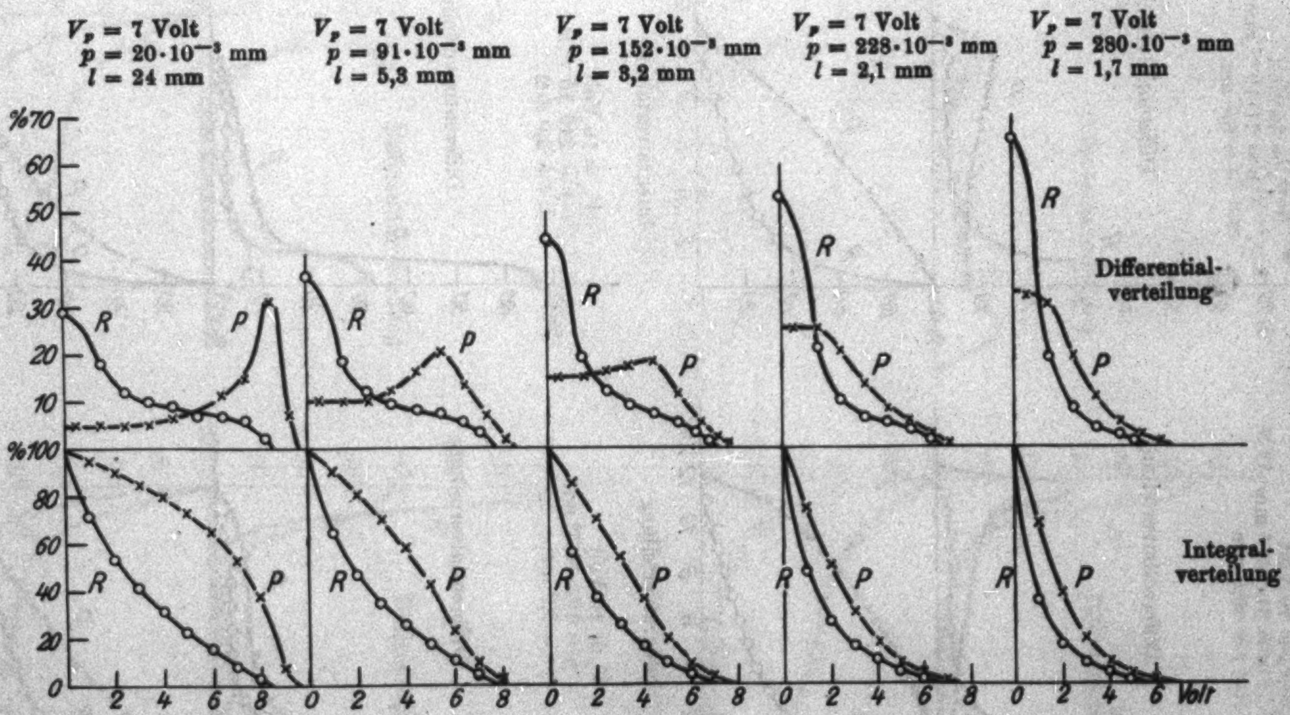

V_p = 7 Volt
$p = 20 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 24 mm
V_p = 7 Volt
$p = 91 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 5,3 mm
V_p = 7 Volt
$p = 152 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 3,2 mm
V_p = 7 Volt
$p = 228 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 2,1 mm
V_p = 7 Volt
$p = 280 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 1,7 mm
%70
60
50
40
30
20
10
%100
80
60
40
20
0
R
P
Differential-verteilung
Integral-verteilung
0
2
4
6
8
Volt

Fig. 3a.

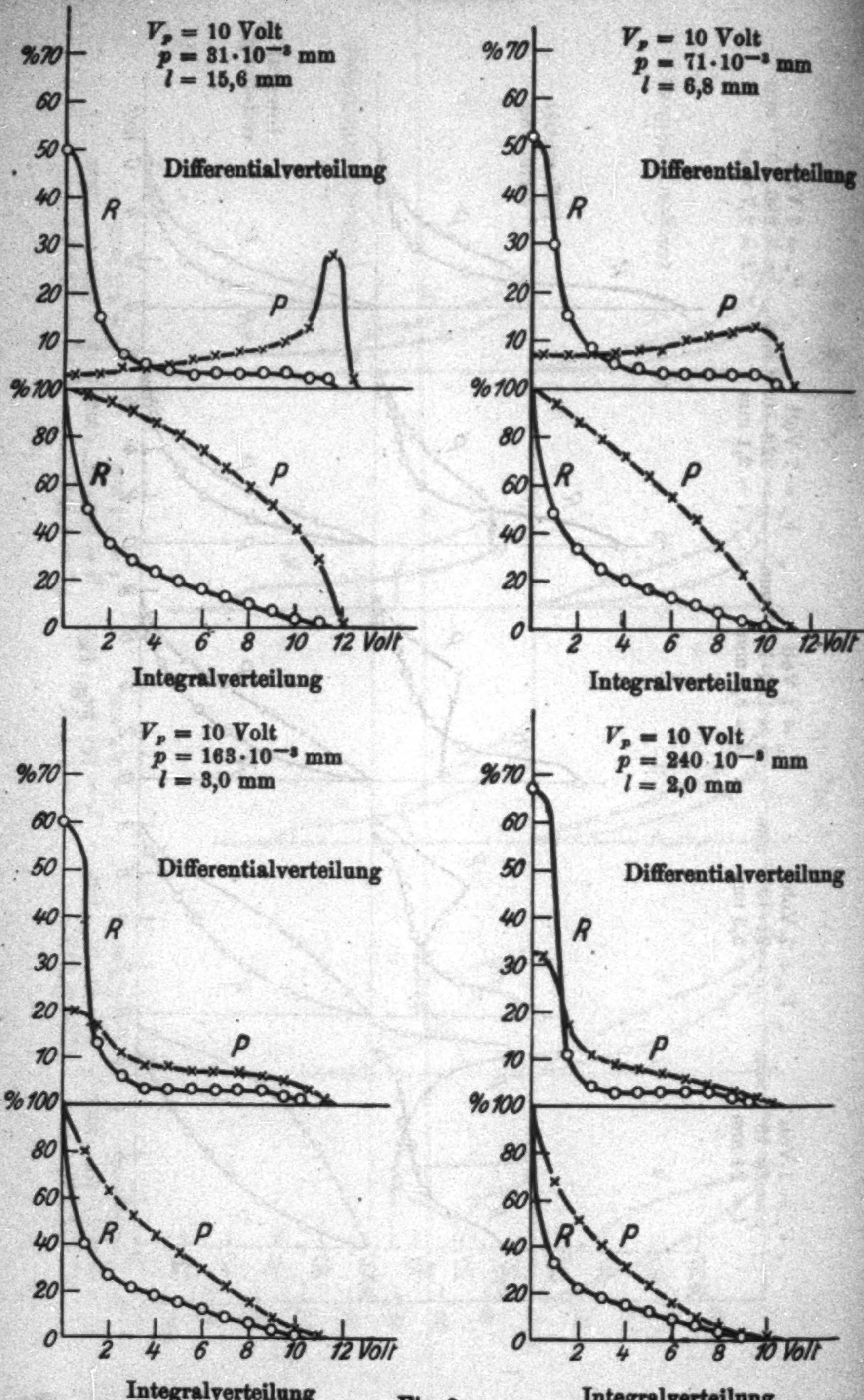

V_p = 10 Volt
$p = 31 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 15,6 mm
Differentialverteilung
R
P
%70
60
50
40
30
20
10
%100
80
60
40
20
0
2
4
6
8
10
12 Volt
Integralverteilung
V_p = 10 Volt
$p = 71 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 6,8 mm
V_p = 10 Volt
$p = 163 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 3,0 mm
V_p = 10 Volt
$p = 240 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 2,0 mm

Fig. 3c.

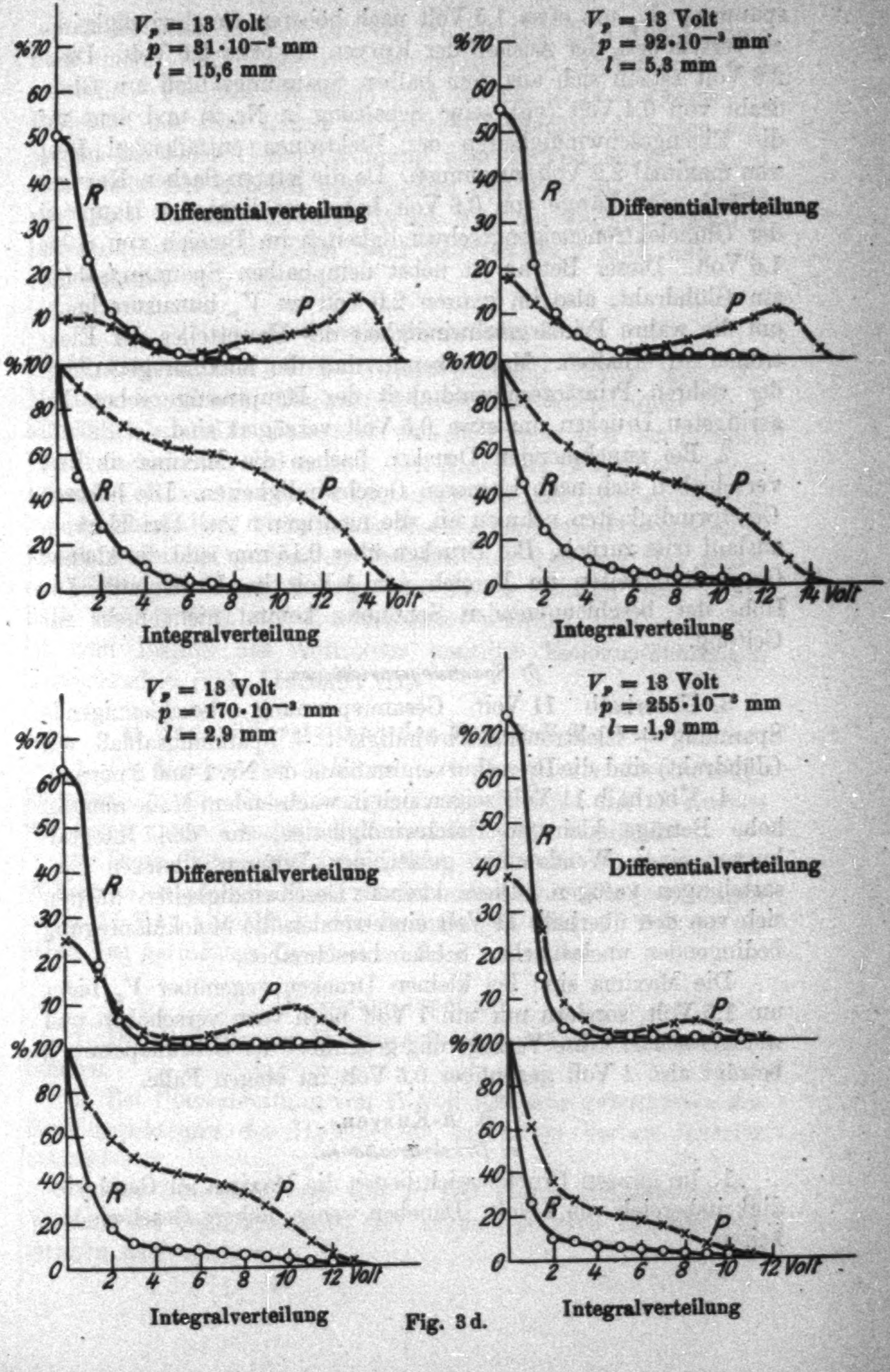

V_p = 13 Volt
$p = 31 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 15,6 mm
%70
60
50
40
30
20
10
%100
80
60
40
20
0
R
P
Differentialverteilung
2
4
6
8
10
12
14 Volt
Integralverteilung
V_p = 13 Volt
$p = 92 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 5,8 mm
Differentialverteilung
Integralverteilung
V_p = 13 Volt
$p = 170 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 2,9 mm
Differentialverteilung
12 Volt
Integralverteilung
V_p = 13 Volt
$p = 255 \cdot 10^{-3}$ mm
l = 1,9 mm
Differentialverteilung
Integralverteilung

Fig. 3d.

spannung V_p um etwa 1,5 Volt nach höheren Geschwindigkeiten zu verschoben, der Auslauf der Kurven um etwa 2,6 Volt. Diese 2,6 Volt setzen sich aus dem halben Spannungsabfall am Glühdraht von 0,4 Volt (vgl. seine Schaltung in Nr. 2) und dem auf die Eigengeschwindigkeiten der Elektronen entfallenden Rest von maximal 2,2 Volt zusammen. Da die letzten flachen Kurvenausläufe eine Länge von 0,6 Volt haben, so liegt der Hauptteil der Glühelektroneneigengeschwindigkeiten im Bereich von 0 bis 1,6 Volt. Dieser Betrag ist nebst dem halben Spannungsabfall am Glühdraht, also im ganzen 2,0 Volt zu V_p hinzuzurechnen, um die wahre Primärgeschwindigkeit des Hauptteiles der Elektronen zu erhalten. Man erkennt, daß die Maxima gegenüber der wahren Primärgeschwindigkeit der Hauptmenge schon bei geringsten Drucken um etwa 0,5 Volt verzögert sind.

2. Bei zunehmenden Drucken flachen die Maxima ab und verschieben sich nach kleineren Geschwindigkeiten. Die höheren Geschwindigkeiten nehmen ab, die niedrigeren zu. Der Kurvenauslauf tritt zurück. Bei Drucken über 0,15 mm sind die kleinen Geschwindigkeiten im Bereich von 1 Volt im Überschuß. Die Höhe der beschleunigenden Spannung kommt nicht mehr zur Geltung.

β) Spannungsvariationen.

3. Unterhalb 11 Volt Gesamtspannung (beschleunigende Spannung + Elektronengeschwindigkeit + Spannungsabfall am Glühdraht) sind die Bremskurven im Sinne der Nr. 1 und 2 normal.

4. Überhalb 11 Volt zeigen sich in wachsendem Maße abnorm hohe Beträge kleinster Geschwindigkeiten, die den Integralkurven einen Wendepunkt geben, den Differentialkurven Einsattelungen zufügen. Diese kleinen Geschwindigkeiten dürften sich von den überhalb 11 Volt einsetzenden die Molekülanregung bedingenden unelastischen Stößen herschreiben.

Die Maxima sind bei kleinen Drucken gegenüber V_p nicht um 1,5 Volt, sondern nur um 1 Volt nach vorn verschoben und weniger scharf. Ihre Verzögerung gegenüber der Gesamtspannung beträgt also 1 Volt gegenüber 0,5 Volt im obigen Falle.

B. *R*-Kurven.

α) Druckvariationen.

1. Im ganzen Druckbereich liegen die Maxima im Geschwindigkeitsbereich von 1 Volt. Daneben wenige höhere Geschwindigkeiten.

2. Bei zunehmenden Drucken erhöhen sich die 1 Volt-Maxima noch mehr, die höheren Geschwindigkeiten vermindern sich weiterhin. Der Kurvenauslauf tritt zurück. (Der Zunahme der Reflexion mit dem Druck bei kleineren Geschwindigkeiten entspricht bei einer Gesamtspannung über 11 Volt zunächst auch eine solche bei höheren und schiebt den Kurvenauslauf etwas vor. Erst überhalb 0,15 mm Druck tritt die Verminderung der höheren Geschwindigkeiten beim Kurvenauslauf auch hier entschieden auf, vgl. Fig. 8d.)

β) *Spannungsvariationen.*

3. Unterhalb 11 Volt Gesamtspannung bilden sich die Maxima der kleinen Geschwindigkeiten mit wachsendem Druck allmählich aus. Die Übergänge zwischen ihnen und den höheren Geschwindigkeiten sind sanfter. Der Anteil der Geschwindigkeiten unter 1 Volt beträgt bei Drucken unter 0,05 mm Hg etwa 30 Proz.

4. Überhalb 11 Volt sind die Maxima der kleinen Geschwindigkeiten schon bei geringsten Drucken (bis 0,05 mm Hg) scharf ausgebildet, ihr Anteil beträgt hier bereits etwa 50 Proz. Überhalb 16 Volt tritt der Kurvenauslauf anormal früh ein. Dies ist dem Beginn des Auftretens positiver Elektrizitätsmengen zuzuschreiben (vgl. Abschnitt III).

C. Gegenüberstellung der *P*- und *R*-Kurven.

1. Die Maxima der *R*-Kurven, wie ihre ganzen Geschwindigkeitsverteilungen sind stark gegen die Maxima der *P*-Kurven wie deren ganze Geschwindigkeitsverteilungen verzögert.

2. Diese Verzögerung, sichtbar z. B. am Maximum der *R*-Kurven, entwickelt sich bei zunehmendem Druck für Spannungen unter 11 Volt allmählich, bei Spannungen über 11 Volt ist sie schon bei geringsten Drucken schärfer vorhanden.

D. Gesamtergebnis.

1. Die Reflexion in Wasserstoff ist mit Energieverlust verbunden.

2. Bei Überschreitung von 11 Volt (der Anregungsgrenze des Bandenspektrums des H_2-Molekels), ist dieser Verlust schärfer betont.

3. Bei Überschreitung von 16 Volt (Ionisierungsgrenze des Wasserstoffs (vgl. Abschnitt III) werden positive Elektrizitätsmengen nachweisbar.

6. *Das Feld am Ring ist ein praktisch vollkommenes Zentralfeld.* Um zu prüfen, wieweit durch schiefes Auftreffen der Elektronen die Reflexionsbremskurven gefälscht sein könnten (vgl. Nr. 3), wurde vorübergehend statt des Ringes ein Kügelchen von 4 mm Durchmesser eingesetzt. Dieser Auffänger ist gegenüber dem Gasraum als punktförmig zu betrachten. Entsprechend der Verkleinerung der auffangenden Fläche verkleinerte sich das Verhältnis der reflektierten zu den primären Mengen. Die Gestalt der Reflexionsbremskurven dagegen wurde nicht geändert. Sie erwiesen sich, im entsprechenden Mengenmaßstab aufgetragen, als kongruent mit den am Ringauffänger aufgenommenen Bremskurven. Das Feld am Ring ist also als praktisch vollkommen zentral zu betrachten; die Kurven geben die tatsächlichen Geschwindigkeitsverhältnisse wieder.

7. *Die Reflexionsverhältnisse an der Oberfläche des Auffängers für die reflektierten Mengen* können als zweite Fehlerquelle die Gestalt der Reflexionsbremskurven fälschen. Da indessen nach den Untersuchungen von Gehrts[1]) für Elektronengeschwindigkeiten von 0—11 Volt die an blanken Metalloberflächen reflektierten Mengen mit variierender Geschwindigkeit nicht stark schwanken, so ist am Auffänger der Reflexionsverlust in diesem Bereich für alle Geschwindigkeiten im wesentlichen der gleiche. Eine Fälschung der Kurven kommt also bis 11 Volt nicht in Frage. Erst überhalb 11 Volt, ungefähr dort, wo auch die Anregungsspannung des H_2-Molekels liegt, setzt nach Gehrts die Sekundärstrahlung am Metall ein. Hierdurch kann eine erhebliche Beeinflussung der Kurven entstehen. Überhalb 11 Volt sind aber die reflektierten Mengen, wie Fig. 3c und d zeigt, an und für sich so gering, daß eine Änderung im Kurvencharakter infolge Sekundärstrahlung ebenfalls nicht mehr in Frage kommt. Daher bleibt die Gasreflexion auch noch jenseits von 11 Volt weiter verfolgbar.

III. Ionisation.

8. *Die Methode.* Die gegebene Versuchsanordnung gehört zum Typus derjenigen, welche seit Lenard (a. a. O.) zur Bestimmung der Ionisierungsspannungen angewandt worden sind. Man braucht nur dem Ringe und dem mit ihm verbundenen Elektrometersystem eine so hohe negative Aufladung gegenüber dem hierbei geerdeten Auffänger zu geben, daß eine Reflexion

---

[1]) A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36.** S. 995. 1911. Tabellen S. 1000.

der in den Auffänger eintretenden Primärstrahlen für den Ring nicht in Betracht kommt. Die scharfe Unterscheidung der lichtelektrisch und durch Ionisation im Gasraum am Ring K auftretenden positiven Elektrizitätsmengen ist bei dem vorliegenden Eingittersystem nicht möglich. Dagegen gibt der Versuch die Möglichkeit, die beiden Erregungsquellen durch die sehr verschiedenen Größenordnungen der in den verschiedenen Gebieten auftretenden positiven Elektrizitätsmengen zu unterscheiden.

9. *Die Bestimmung der Ionisationsgrenze.* Die Schwierigkeit der Bestimmung der Ionisationsgrenze liegt im Fehlen eines scharfen Kurvenknickes. Die Änderung des Kurvenverlaufes vollzieht sich in sanfter Krümmung. Die hierdurch bedingte weite Fehlergrenze wurde folgendermaßen eingeengt. Bei einer negativen Ringaufladung von 20 Volt werden hintereinander mehrere Kurven aufgenommen, welche die am Ringe aufgefangenen positiven Mengen als Funktion der beschleunigenden Spannung V_g darstellen und sich bei verschieden eingestellter Glühstärke der Kathode durch ihre Mengen, d. h. die Steilheit des Anstiegs hinter der Ionisierungsspannung unterscheiden. Dadurch entsteht ein Kurvenbüschel, welches sich hinter der Ionisierungsspannung rasch fächerartig spreizt und den kritischen Punkt schärfer als eine einzelne Kurve hervorhebt. Trifft man nun die Festsetzung, daß die Ionisierungsspannung dort anzusetzen ist, wo die Divergenz der Kurven 1 mm übertrifft, so hat man nur noch mit einem Willkürbereich von etwa ± 0,2 Volt zu rechnen. Die Berechtigung für dieses Kriterium liegt in der Zuverlässigkeit der Elektrometerangaben. Wie in Nr 4 schon gesagt wurde, waren selbst Bruchteile eines Millimeters reell und reproduzierbar, Überschreitungen eines Millimeters aber bei der Ruhe und Störungsfreiheit des Elektrometers völlig zweifelsfrei.

Unterhalb von 10 Volt zeigt sich leichte Neigung zu positivem Gang, Größenordnung des Ausschlags 0,1—0,3 mm in 30 sec. Dies ist lichtelektrischer Wirkung zuzuschreiben. Von 10 Volt an erhöht sich diese Wirkung etwas, Größenordnung des Ausschlags 0,1—0,3 mm in 10 sec. In der Gegend von 14 Volt beginnen die Ausschläge über 1 mm in 10 sec. Hier wirken zunächst die wenigen Elektronen größter Eigengeschwindigkeit. Dann kommen die übrigen Eigengeschwindigkeiten hinzu und bringen im Bereich von etwa 2 Volt eine schärfere Krümmung hervor. Hinter diesem Bereich folgt ein wesentlich geradliniger

Anstieg.[1]) Die Berechtigung, die Überschreitung von 1 mm Ausschlag als Grenze festzusetzen, liegt also andererseits darin, daß in diesem ersten Millimeter die lichtelektrischen Effekte (im Gasraum und Wirkung auf den Ringauffänger im Vakuum)

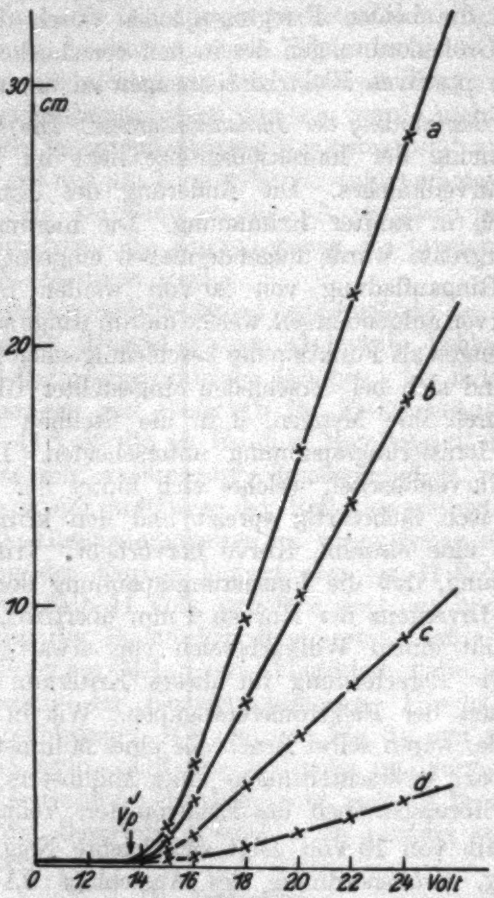


Fig. 4.

einen wesentlichen Anteil haben, bei größeren Ausschlägen aber gegenüber den freien positiven Gasionen zurücktreten.

---

1) Aus diesen Auseinandersetzungen geht hervor, daß die Bestimmung der Ionisierungsspannung aus dem Schnittpunkt der Verlängerungen geradliniger Kurvenstücke als bedenklich anzusehen ist.

Bei der Bestimmung der Ionisationsgrenze müssen zur beschleunigenden Spannung im kritischen Punkte $V_p{}^J$ die Eigengeschwindigkeiten der Glühelektronen bis zur Höchstgrenze, sowie der halbe Spannungsabfall am Glühdraht, d. h. also die beiden Größen zur beschleunigenden Spannung hinzugefügt werden, welche in Nr. 5 A bei den Bremskurven genannt wurden. Sie betragen bei geringeren Drucken 2,20 Volt + 0,40 Volt, nehmen aber im ersten dieser Summanden bei zunehmendem Druck ab, wenn die den Elektronen zur Verfügung stehende freie Weglänge kleiner wird als die Kraftlinienstrecke im Kathodenraum. Diese Zuschläge sind für jede Gruppe von Ionisationskurven durch Versuch ermittelt worden, indem bei demselben Druck gleich nach den Ionisationsmessungen eine 4 Volt-Bremskurve aufgenommen und ihr Auslauf bestimmt wurde. Die Differenz zwischen Auslauf und 4 Volt ist der Betrag des Zuschlags.

10. *Ergebnisse.* Nach diesem Verfahren sind die Kurvenaufnahmen ausgewertet worden, von welchen das folgende ein Beispiel bringt.

Tabelle 1.

V_p Volt	*R* cm			
	a	b	c	d
24	28,0	18,0	8,9	2,6
22	22,0	14,0	7,0	1,9
20	16,0	10,5	5,1	1,4
18	9,5	6,3	3,1	0,75
16	3,9	2,5	1,2	0,40
15	1,5	1,0	0,60	0,18
14	0,33	0,30	0,18	0,08
13,6	0,21	0,16	0,10	0,07
13,5	0,14	0,11	0,08	0,06
13	0,11	0,10	0,07	0,06
12	0,05	0,05	0,05	0,05
10	0,04	0,04	0,04	0,04

In der Tab. 1, deren Werte Fig. 4 darstellt, bedeutet:

V_p die beschleunigende Primärspannung.

a, b, c, d die in cm/10 sec-Ausschlägen am Ringe für verschiedene Stromstärken gemessenen Elektrizitätsmengen.

Der Punkt der Ionisierungsspannung wird nicht graphisch, sondern durch Versuch in der Weise gefunden, daß für verschiedene Stromstärken der Mengen *R*, welche sich bei $V_p = 24$ Volt um mehr als das 10fache unterscheiden, in Schritten von 0,1 Volt der Punkt herausprobiert wird, in welchem der Unterschied, bei denselben Glühstärken wie oben, 1 mm eben überschreitet.

Beispiel in Tab. 1:

$V_p = 24$ Volt $Rd = 28{,}0$ cm $Ra = 2{,}6$ cm Differenz: 25,4 cm
$V_p = 13{,}6$ „ $Rd = 0{,}21$ „ $Ra = 0{,}07$ „ „ : 0,14 „
$V_p = 13{,}5$ „ $Rd = 0{,}14$ „ $Ra = 0{,}06$ „ „ : 0,08 „

Ionisierungspunkt gefunden bei $V_p{}^J = 13{,}6$ Volt.

Zuschlag: Bremskurve bei gegengeschaltetem Ring und Auffänger.

Aufgenommen für $V_p = 4{,}0$ Volt.
Auslauf bei 6,6 Volt.
Zuschlag 2,6 Volt.

Druck: $12{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. *Freie Weglänge*: $l = 39$ mm.

Resultat: Ionisierungsspannung: $V_J = V_p{}^J + 2{,}6$ Volt,
$V_J = 13{,}6 + 2{,}6 = 16{,}2$ Volt.

Folgende Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung mehrerer Versuchsreihen, die bei verschiedenen Drucken aufgenommen wurden.[1])

Tabelle 2.

p mm	l mm	$V_p{}^J$ Volt	Z Volt	V_J Volt
$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	270	13,5	2,7	16,2
6,4	76	13,4	2,7	16,1
12,4	39	13,6	2,6	16,2
20,2	24	13,7	2,6	16,3
61,0	7,9	14,3	1,7	16,0
156,0	3,1	15,0	1,1	16,1

Hierin bedeutet:

p den Druck in mm Hg,
l die freie Weglänge in mm[2]),
$V_p{}^J$ die dem Ionisierungspunkt entsprechende Primärspannung in Volt,

---

[1]) Bemerkenswert ist die Möglichkeit, noch bei so tiefen Drucken und so großen freien Weglängen, wie sie Tab. 2 in der ersten Horizontalreihe angibt, für die Bestimmung von V_J genügend positive Mengen zu bekommen. Erst bei Drucken von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg wurden die positiven Mengen so klein, daß sie zur genauen Ermittlung von V_J nicht mehr hinreichten. Unterhalb $1 \cdot 10^{-4}$ mm wurden sie unmerklich.

[2]) Für Elektronen ist die freie Weglänge nach **Maxwell** [Phil. Mag. (4) **19**. S. 29. 1860] gleich dem $4 \cdot \sqrt{2}$fachen der freien Weglänge der Atome anzusetzen.

Z den Zuschlag in Volt.
V_J die Ionisierungsspannung in Volt,

Resultat: $\underline{V_J = 16{,}2 \pm 0{,}2 \text{ Volt.}}$

Ohne in eine Diskussion dieses Ergebnisses einzutreten[1]), sei nur darauf hingewiesen, daß bei einer nach N. Bohr berechneten Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms von 13,8 Volt und der Annahme, daß der Rest auf die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls entfällt, diese letztere, bei 2,4 Volt Differenz, pro Mol etwas über 55000 cal betragen würde. Der Unterschied gegenüber den Versuchsergebnissen von 80000—100000 cal ist zu groß, als daß obiges Resultat als genügende Stütze dieser Annahme betrachtet werden könnte.

11. Ergänzend sei auf die Abhängigkeit von $V_p{}^J$ und Z vom Druck hingewiesen. In dem Maße, wie $V_p{}^J$ mit dem Druck wächst, nimmt Z ab. Dies bedeutet, daß der in der Größe Z zum Ausdruck kommenden Bremsung der Elektronen im Kathodenraum ein Zusatz an beschleunigender Spannung V_p entspricht, der sie ausgleicht. Nun ist die freie Weglänge für Elektronen in Wasserstoff selbst bei dem höchsten Druck der Tab. 2 gleich 3,1 mm. Normalerweise haben also auch in diesem für die genannten Beispiele äußersten Falle die Elektronen im Kathodenraum keinen Zusammenstoß mit Atomen im gaskinetischen Sinne gehabt. Mithin muß man die Abnahme von Z als einen weiteren Beweis für den Energieverlust ansehen, den ein Elektron erleidet, wenn es die Wirkungssphäre eines Wasserstoffmoleküls nur streifend durchquert, ohne daß es zu einem reflektierenden Zusammenstoß kommt. Dieser Verlust ist es, welcher durch Zuwachs von V_p ersetzt werden muß, damit die Ionisierungsgrenze V_J erreicht wird. Die Ionisierungsmessung bestätigt in dieser Nebenerscheinung die Erfahrungen der Reflexionsbeobachtungen.

12. *Zusammenfassung.*

a) Die Elektronenreflexion in Gasen wird durch Vergleich der Bremskurven für die reflektierten Mengen mit den Bremskurven für die direkt eingestrahlten Mengen charakterisiert.

---

1) Vgl. **J. Franck**, **P. Knipping** und **Thea Krüger**, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 728. 1919; **P. Knipping**, Zeitschr. f. Physik. 7. S. 328. 1921; **Thea Krüger**, Ann. d. Phys. 64. S. 288. 1921. Ferner die Zusammenstellung im **Landolt** und **Börnstein**. 5. Aufl. Bd. 2. S. 848.

b) Die Versuchsanordnung nimmt beide Bremskurven in praktisch streng zentralen Feldern auf. Insbesondere fängt sie die Primärmenge verlustlos auf.

c) *Reflexionsmengen*: Die Untersuchung ist zunächst an Wasserstoff durchgeführt. Die reflektierten Gesamtmengen nehmen mit wachsendem Druck zu. Dagegen besteht keine Abhängigkeit der totalen Reflexionsmengen von der primären Strahlgeschwindigkeit.

d) *Reflexionsgeschwindigkeiten*: Schon die primären Bremskurven zeigen einen mit zunehmendem Druck wachsenden Energieverlust. Die Gegenüberstellung von reflektierter und primärer Mengenverteilung beweist diesen Energieverlust bei Stößen zwischen Elektronen und Wasserstoffmolekülen weiterhin dadurch, daß die Bremskurven der reflektierten Mengen gegenüber denjenigen der primär eingestrahlten Mengen gegen kleinere Geschwindigkeiten hin verschoben sind.

e) Diese Verzögerungen nehmen überhalb der Anregungsspannung des H_2-Molekels in der Gegend von 11 Volt (10,8 Volt) und vollends bei der Ionisierungsspannung bei 16 Volt (16,2 Volt) besonders stark zu; sie häufen die reflektierten Mengen im Bereich von 1 Volt schon bei geringen Drucken an.

f) *Ionisation*: Das Auftreten freier positiver Ionen im Wasserstoff wird bei 16,2 ± 0,2 Volt Elektronengeschwindigkeit nachgewiesen.

g) Die Ermittelung der Ionisierungsspannung bei verschiedenen Drucken zeigt, daß Energieverluste langsamer Elektronen schon bei streifenden Durchquerungen der Wirkungssphäre von H_2-Molekeln zustandekommen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft habe ich für Beihilfe zur Beschaffung von Mitteln zur vorliegenden Arbeit bestens zu danken.

Darmstadt, März 1925.

(Eingegangen 30. März 1925.)

5. *Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung einiger organischer Flüssigkeiten;*

von Gertrud Becker.

In seiner Untersuchung über die Abhängigkeit der Kerrkonstante von der Wellenlänge fand Lyon[1]), daß die Havelocksche Formel:

$$C = \frac{B \cdot \lambda \cdot n}{(n^2 - 1)^2}, \tag{1}$$

worin B die Kerrkonstante, λ die Wellenlänge und n den λ entsprechenden Brechungskoeffizienten bedeutet, für Äthyläther keine Gültigkeit zu haben scheint.

Da nun Äthyläther gegen die anderen von Lyon daraufhin geprüften Flüssigkeiten eine auffallend kleine optische Dispersion hat, lag die Vermutung nahe, daß noch weitere Flüssigkeiten mit kleiner optischer Dispersion dieselbe Erscheinung wie Äthyläther zeigen könnten. Die Aufgabe vorliegender Arbeit bestand darin, nachzuprüfen, ob ein solcher Zusammenhang wirklich besteht.

§ 1. Methode.

Die benutzte Methode war die gleiche, nach welcher Lyon seine Messungen ausgeführt hatte. Ich kann mich daher unter Hinweis auf die zitierte Arbeit mit einer kurzen Angabe des Prinzips begnügen, auf welchem die Methode beruht.

Unter Voraussetzung einer Flüssigkeit mit bekannter Kerrkonstante kann man durch relative Messungen diese Konstante auch für andere Flüssigkeiten bestimmen, indem man den gradlinig polarisierten Lichtstrahl zwei Kondensatoren passieren läßt, von denen der eine die untersuchte, der andere die Vergleichsflüssigkeit enthält. Die Kompensation des Gangunterschiedes in der Vergleichszelle wird durch Drehung derselben um eine dem Lichtstrahl parallele Achse bewirkt. Muß um den Winkel α gedreht werden, so gilt bei Gleichheit der Phasendifferenz in beiden Kondensatoren:

---

[1]) N. Lyon, Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. Diss. Freiburg, 1914.

$$\frac{B}{B_0} = c \cdot f(\alpha). \tag{2}$$

B und B_0 bedeuten hierin die Kerrkonstanten der beiden miteinander verglichenen Flüssigkeiten, c eine Apparatkonstante, welche nur von den Dimensionen der Kondensatorplatten abhängt und, beiläufig erwähnt, für meine Apparatur den Wert $c = 1{,}0724$ hatte.

Der Charakter der Funktion $f(\alpha)$ ist von Lyon a. a. O. graphisch gegeben und wurde von mir zur Ermittlung der in Frage kommenden Werte benutzt.

§ 2. Messungen.

Als Vergleichsflüssigkeit diente Schwefelkohlenstoff, dessen Kerrkonstante bisher am häufigsten und genauesten bestimmt worden ist. Untersucht wurden folgende in Tabelle 1 angeführten Flüssigkeiten[1]), denen die Brechungskoeffizienten für die benutzten Wellenlängen beigegeben sind:

Tabelle 1.

	$\lambda = 645\,\mu\mu$	617	586	560	527	504	488
Äthyläther	1,3522	1,3530	1,3539	1,3548	1,3561	1,3571	1,3579
Äthylbenzol	1,4955	1,4973	1,4998	1,5020	1,5053	1,5078	1,5099
Acetal	1,3803	1,3811	1,3820	1,3830	1,3843	1,3854	1,3868
Anisol	1,5108	1,5127	1,5153	1,5179	1,5218	1,5248	1,5271
Buttersäure-äthylester	1,3943	1,3951	1,3961	1,3971	1,3985	1,3996	1,4006
Phenetol	1,5059	1,5077	1,5100	1,5124	1,5158	1,5188	1,5218
Toluol	1,4951	1,4971	1,4994	1,5017	1,5050	1,5077	1,5098
m-Xylol	1,4959	1,4975	1,4998	1,5028	1,5059	1,5088	1,5109

---

[1]) Äthyläther, Toluol und Äthylbenzol waren im Institut vorrätig, wurden deshalb vor Gebrauch sorgfältig gereinigt, zwecks vollständiger Entziehung des Wassers über metallischem Na destilliert und hierauf sofort zur Messung eingefüllt. Alle übrigen Flüssigkeiten waren von Merck puriss. neu bezogen.

Diese zur Berechnung von C nach Formel (1) erforderlichen n gelten bei Phenetol für + 16,4°, bei allen übrigen Flüssigkeiten für + 20°. Sie wurden mit Ausnahme von Phenetol aus den phys.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein durch graphische Interpolation ermittelt. Für Phenetol, welches in den genannten Tabellen nicht enthalten ist, bestimmte ich die optische Dispersion mit einem Spektrometer von Paaschen nach der Methode der Minimalablenkung. Aus der Kurve, welche durch 5 Linien des Helium und die grüne Quecksilberlinie festgelegt wurde, fand ich analog wie bei den übrigen Flüssigkeiten die für die benutzten λ geltenden n.

Als Lichtquelle bei den Messungen der elektrischen Doppelbrechung dienten gelbe Effektkohlen, aus deren Spektrum ich die 7 markantesten und am gleichmäßigsten verteilten Linien auswählte und ihre Wellenlänge mit einem Steinheilschen Spektrometer bestimmte. Die gefundenen λ sind in Tabelle 1 bereits angeführt.

Sämtliche Flüssigkeiten wurden bei + 20° gemessen mit Ausnahme von Phenetol, letzteres bei + 16,4°, wegen der bei dieser Temperatur bestimmten n.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse; es bedeuten: B die nach Formel (2) berechnete, aus den Beobachtungen folgende Kerrkonstante, C die nach (1) mit dem jeweils in Frage kommenden B berechnete Konstante der Havelockschen Formel. Um diese Beobachtungen mit der Theorie zu vergleichen, bildete ich zunächst für jede Flüssigkeit den Mittelwert C' der C und fand mit diesem durch Rückwärtsrechnung aus (1) die in der Tabelle unter B' stehenden Werte. Diese stellen demnach die von der Havelockschen Theorie geforderten Kerrkonstanten dar, können daher auch „berechnete“ Kerrkonstanten genannt werden im Gegensatz zu den B, welche sich direkt aus den Beobachtungen ergeben. Letztere wurden, beiläufig erwähnt, für jedes λ als Mittelwerte aus je 30 Einzelmessungen gewonnen. Die Spalte $B' - B$ der Tabelle enthält die Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie.

Tabelle 2.

$\lambda\ \mu\mu$	$B \cdot 10^7$		$C \cdot 10^{11}$	$B' \cdot 10^7$	$(B' - B)\,10^7$
	Äthyläther:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}695$	
645	− 0,563	± 0,002	− 0,716	− 0,546	− 0,017
617	587	002	710	574	− 013
586	618	002	706	608	− 010
560	642	001	698	639	− 003
527	676	002	686	685	+ 009
504	702	002	678	720	+ 018
488	722	003	672	747	+ 025
	Äthylbenzol:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}425$	
645	+ 0,670	± 0,011	+ 0,423	+ 0,673	+ 0,003
617	710	005	425	710	000
586	754	005	425	754	000
560	793	005	428	797	+ 004
527	862	006	427	858	− 004
504	909	006	426	907	− 002
488	942	011	424	945	− 003
	Acetal:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}530$	
645	− 0,506	± 0,004	− 0,550	− 0,488	− 0,018
617	523	001	541	512	− 011
586	545	002	533	542	− 003
560	567	002	527	570	+ 003
527	601	002	522	610	+ 009
504	630	002	520	642	+ 012
488	652	001	519	666	+ 014
	Anisol:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}596$	
645	+ 1,008	± 0,005	+ 0,597	+ 1,006	− 0,002
617	060	001	596	060	000
586	123	001	593	128	+ 005
560	193	004	596	193	000
527	281	001	593	287	+ 006
504	362	002	596	362	000
488	439	005	604	419	− 020
	Buttersäureäthylester:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}657$	
645	+ 0,653	± 0,003	+ 0,659	+ 0,651	− 0,002
617	687	005	660	683	− 004
586	724	010	657	724	000
560	763	011	659	761	− 002
527	816	014	658	815	− 001
504	853	013	654	857	+ 004
488	885	024	654	889	+ 004

Tabelle 2 (Fortsetzung).

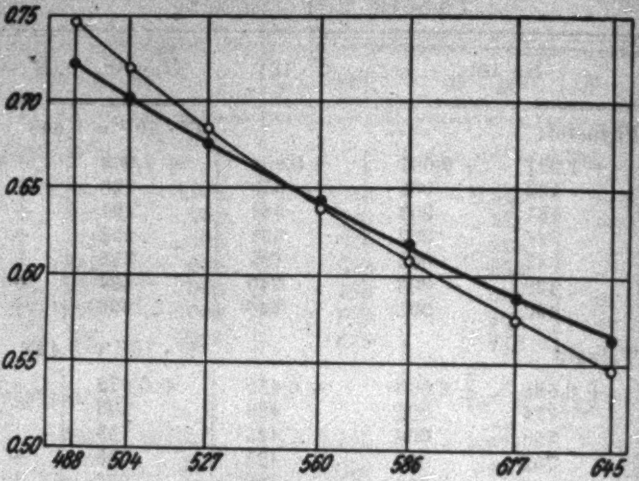
λ $\mu\mu$	$B \cdot 10^7$		$C \cdot 10^{11}$	$B' \cdot 10^7$	$(B' - B)\,10^7$
	Phenetol:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}648$	
645	+ 1,081	± 0,001	+ 0,654	+ 1,063	− 0,018
617	132	001	650	120	− 012
586	187	003	641	191	+ 004
560	246	002	637	258	+ 012
527	347	002	639	355	+ 008
504	428	003	640	434	+ 006
488	490	001	640	496	+ 006
	Toluol:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}425$	
645	+ 0,688	± 0,000	+ 0,435	+ 0,672	− 0,016
617	714	002	428	709	− 005
586	753	003	425	753	000
560	792	005	423	796	+ 004
527	852	001	422	857	+ 005
504	898	003	421	906	+ 008
488	936	006	421	944	+ 008
	m-Xylol:			$C' \cdot 10^{11} = 0{,}485$	
645	+ 0,780	± 0,001	+ 0,491	+ 0,770	− 0,010
617	812	000	486	810	− 002
586	858	001	483	861	+ 003
560	906	001	482	911	+ 005
527	975	001	481	982	+ 007
504	1,034	000	483	1,040	+ 006
488	098	007	492	082	− 016

Die Abhängigkeit der in vorstehender Tabelle angegebenen B und B' von der Wellenlänge ist in den Figuren 1—8 graphisch dargestellt. Die stark ausgezogene Kurve und die vollen Kreise gehören jeweils zu den B, die schwach ausgezogene Kurve und die leeren Kreise zu den B'.

Ich diskutiere nun die für die verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate zunächst im Einzelnen.

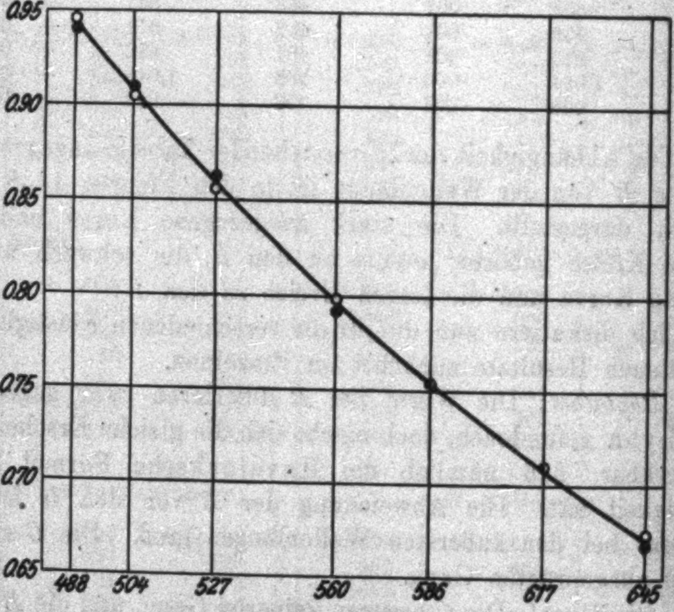
Äthyläther: Die Werte der B differieren zwar gegen die von Lyon gefundenen, doch macht sich die gleiche Erscheinung bemerkbar, daß nämlich die Havelocksche Formel keine Gültigkeit hat. Die Abweichung der B von den B' ist besonders bei den äußersten Wellenlängen groß. Die C zeigen einen ausgeprägten Gang.

Äthylbenzol: Die C besitzen keinerlei Gang, und die $B' - B$ bleiben unterhalb der zulässigen Grenze. In Fig. 2 konnte nur eine gemeinsame Kurve durch die B und B' gelegt werden.



Äthyläther.

Fig. 1.



Äthylbenzol.

Fig. 2.

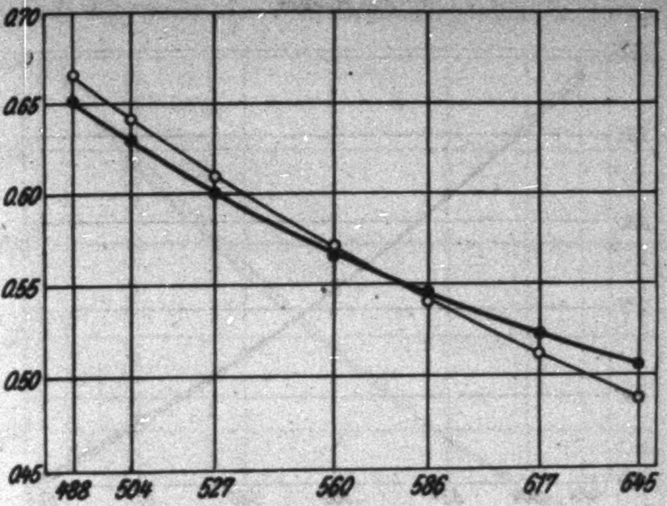


Fig. 3. Acetal.

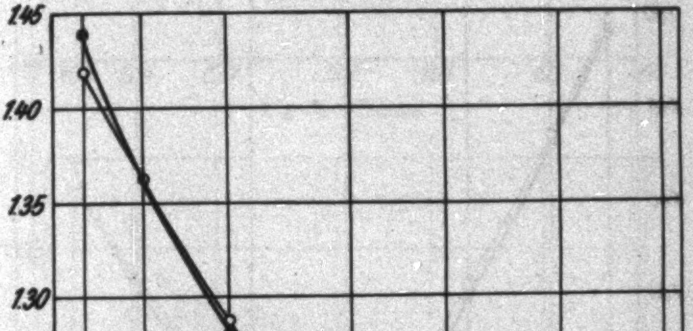


Fig. 4. Anisol.

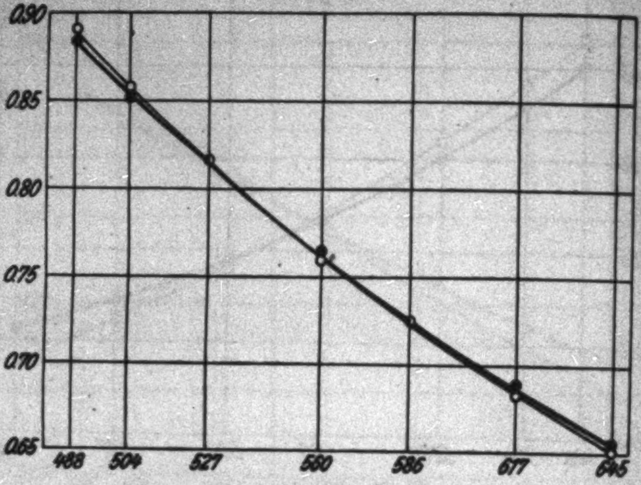


Fig. 5. **Buttersäureäthylester.**

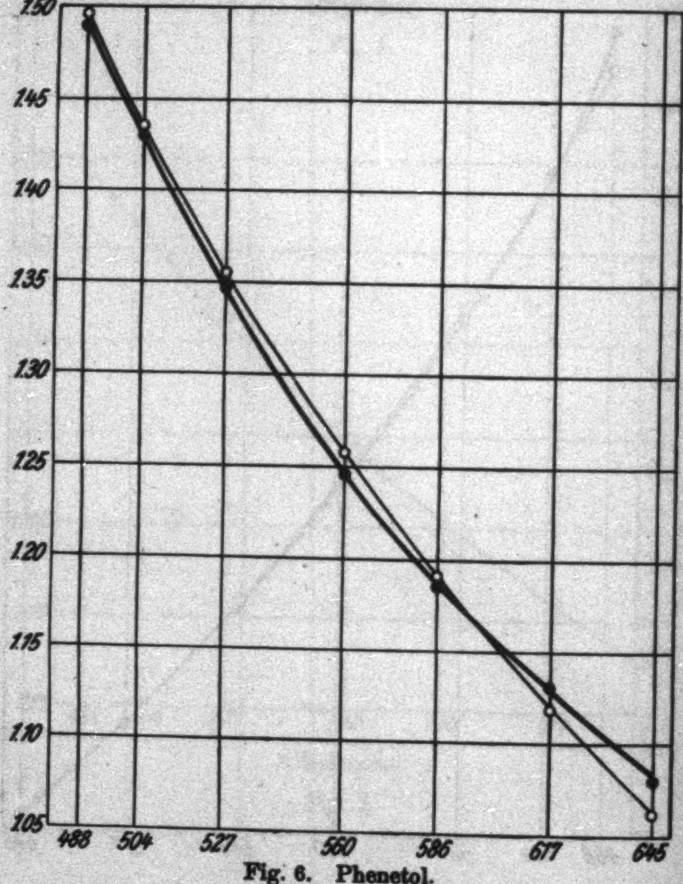


Fig. 6. **Phenetol.**

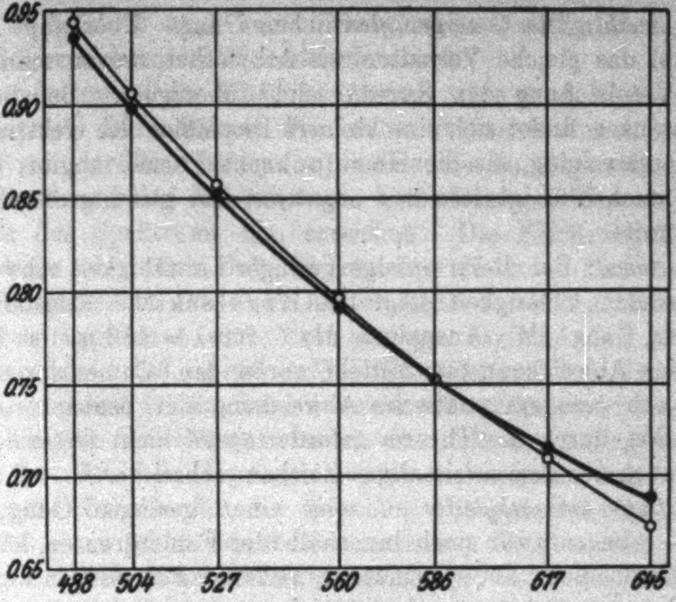


Fig. 7. Toluol.

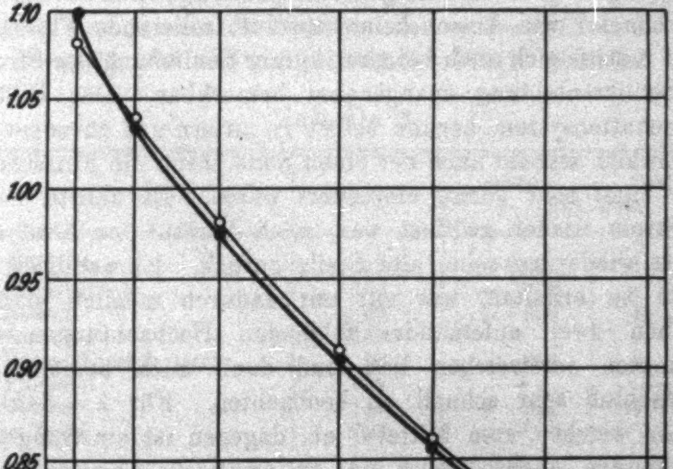


Fig. 8. m-Xylol.

Acetal: Die C zeigen deutlichen Gang. Überhaupt zeigt Acetal das gleiche Verhalten wie Äthyläther, wovon man sich bei Vergleichung der Kurven leicht überzeugt. Bei beiden Substanzen findet sich eine kleinere Dispersion der elektrischen Doppelbrechung, als die Havelocksche Formel angibt; beide sind auch Flüssigkeiten mit negativer, fast gleich großer Kerrkonstante.

Anisol: Bei dieser infolge geringer Leitfähigkeit schwer zu messenden Flüssigkeit zeigt die Havelocksche Konstante C keinen Gang. Mit Ausnahme des C für $\lambda = 488\ \mu\mu$ ist keine größere Abweichung vom Mittel C' vorhanden. Dementsprechend ist auch eine systematische Abweichung der beobachteten B von den durch die Theorie geforderten B' nicht festzustellen, was auch aus dem zweimaligen Zeichenwechsel der $B' - B$ folgt.

Buttersäureäthylester: C zeigt einen geringen Gang; die $B' - B$ liegen zwar noch innerhalb der Fehlergrenzen, können jedoch ebenfalls als systematisch verlaufend angesehen werden, wie bei Äthyläther, nur bedeutend schwächer.

Phenetol: Die Messung bereitete einige Schwierigkeiten. Da Phenetol wie Anisol keine absolut isolierende Flüssigkeit ist, so machte sich auch bei ganz kurzer Schließung des Stromes die Schlierenbildung unangenehm bemerkbar. Das Bild im Halbschattensystem begann sofort zu zittern und zu wogen und verschwand alsbald nach der einen Seite, wenn die Flüssigkeitströge nicht sehr genau einjustiert waren. Es kehrte, sobald der Strom wieder geöffnet war, nach Verlauf von etwa einer Minute wieder an seine alte Stelle zurück. Einwandfreie Resultate zu erhalten, war mir nur dadurch möglich, daß ich zwischen zwei aufeinander folgenden Beobachtungen etwa 5 Minuten verstreichen ließ und dann mich bemühte, bei Stromschluß sehr schnell zu beobachten. Für $\lambda = 645$ und $617\ \mu\mu$ weicht C vom Mittel C' ab, dagegen ist ein Gang nicht zu erkennen, ebenso wenig eine systematische Abweichung der B von den B'.

Toluol: Ein Gang der Havelockschen Konstanten ist schwach angedeutet; die Differenz der beiden von B und B' gebildeten Kurven ist, wie man in Fig. 7 sieht, an den äußersten Punkten jedoch bei weitem nicht so groß wie bei Äthyläther.

m-Xylol: C zeigt keinen Gang, ebenso wenig $B' - B$, da zwei Vorzeichenwechsel vorhanden sind.

Gemeinsam für alle Flüssigkeiten wäre noch folgendes zu bemerken. Die mittleren Fehler der B deuten eine Abhängigkeit von der Wellenlänge an, indem sie im allgemeinen ihre Maximalwerte bei den äußeren λ, besonders nach dem violetten Ende des Spektrums hin, erreichen. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß die Intensität der roten Linie 645 $\mu\mu$ im Vergleich zu den mehr in der Mitte des beobachteten Bereichs liegenden λ wesentlich geringer ist und daß bei der blauen Linie 488 $\mu\mu$ feinere Helligkeitsunterschiede im Halbschattensystem für das Auge nur sehr schwer wahrnehmbar sind.

Um die Beziehung zwischen den gefundenen Ergebnissen und der optischen Dispersion zu veranschaulichen, habe ich in folgender Tabelle für die einzelnen Flüssigkeiten die Differenzen n' zwischen den beiden extremen Werten von n aus Tabelle 1 mit den Maximalwerten der $B' - B$ aus Tabelle 2 zusammengestellt. Erstere bilden ein Maß für die optische Dispersion. Um die Maximalwerte der $B' - B$ deutlicher zu machen, sind jeweils die Summen der zu $\lambda = 645$ und 617 $\mu\mu$ bzw. $\lambda = 504$ und 488 $\mu\mu$ gehörenden Werte gebildet.

Tabelle 3.

	$n' \cdot 10^4$	erstes Maximum	zweites Maximum
Äthyläther	57	— 0,030	+ 0,043
Äthylbenzol	144	+ 008	− 005
Acetal	60	− 029	+ 026
Anisol	163	—	—[1]
Buttersäureäthylester	63	− 006	+ 008
Phenetol	154	—	—[2]
Toluol	147	− 021	+ 016
m-Xylol	150	—	—[1]

Nach dieser Tabelle wären für Äthyläther, Acetal und Buttersäureäthylester wegen ihrer kleinsten optischen Dispersion die größten Abweichungen der Beobachtung von der

---

[1] Scheidet aus wegen zwei Vorzeichenwechseln.

[2] Scheidet aus, da das zweite Maximum in der Mitte des beobachteten Bereichs liegt.

Havelockschen Formel zu erwarten. Ein Blick auf die angegebenen Maxima zeigt, daß diese Erwartung bei Äthyläther und Acetal durchaus zutrifft, bei der dritten Flüssigkeit jedoch weniger ausgesprochen erfüllt ist, als bei Toluol trotz dessen bedeutend größerem n'.

Die bei Äthyläther und Acetal offenbar vorhandene Abweichung zwischen Beobachtung und Theorie muß noch rechnerisch nachgeprüft werden. Für Äthyläther ist die Realität dieser Differenzen schon von Lyon gezeigt worden. Es handelt sich also noch darum, dasselbe für Acetal nachzuweisen.

Die Differenz $B' - B$ ist reell, wenn ihr absoluter Betrag die Summe der mittleren Fehler der einzelnen B und B' überschreitet. Die Fehler β der (beobachteten) B sind in Tabelle 2 bereits angegeben, daher sind zunächst noch die mittleren Fehler β' der (berechneten) B' zu bestimmen. Dazu benötigt man den mittleren Fehler ζ' des Mittelwertes C'. Diesen fand ich folgendermaßen. ζ sei der mittlere Fehler eines einzelnen C, dann ist:

$$\zeta^2 = \beta^2 \left(\frac{\partial C}{\partial B}\right)^2 = \beta^2 \left[\frac{\lambda \cdot n}{(n^2-1)^2}\right]^2.$$

Aus den mit dieser Formel erhaltenen 7 Werten von ζ (für jedes λ einen), ergibt sich aus:

$$\zeta' = \pm \frac{1}{7} \sqrt{\Sigma \zeta^2}$$

der Wert $\zeta' = \pm 0{,}0011 \cdot 10^{-11}$. Mit diesem folgt aus:

$$\beta'^2 = \zeta'^2 \left(\frac{\partial B'}{\partial C}\right)^2 = \zeta'^2 \left[\frac{(n^2-1)^2}{\lambda \cdot n}\right]^2$$

für jedes λ der mittlere Fehler des zugehörigen B'. In Tab. 4 sind alle diese Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.

λ $\mu\mu$	$\beta \cdot 10^7$	$\zeta \cdot 10^{11}$	$\beta' \cdot 10^7$	$(\beta + \beta')\, 10^7$	$B' - B\, 10^7$
645	± 0,004	± 0,007	± 0,0006	0,005	0,018
617	001	001	0011	002	011
586	002	002	0011	003	003
560	002	002	0012	003	003
527	002	002	0013	003	009
504	002	002	0013	003	012
488	001	001	0014	002	014

Die $B' - B$ liegen also, wie die Tabelle zeigt, nicht mehr innerhalb dieser Fehlergrenzen. Die Realität der Abweichungen zwischen Beobachtung und Havelockscher Formel dürfte damit auch für Acetal erwiesen sein.

Da Tabelle 3 bezüglich Toluol vermuten läßt, daß diese Flüssigkeit das gleiche Verhalten wie Äthyläther und Acetal zeigt, führte ich die eben beschriebene Untersuchung auch für sie aus und erhielt folgendes Resultat:

Tabelle 5.

$\lambda\,\mu\mu$	$\beta \cdot 10^7$	$\zeta \cdot 10^{11}$	$\beta' \cdot 10^7$	$(\beta + \beta')\,10^7$	$B' - B\,10^7$
645	± 0,000	± 0,000	± 0,0011	**0,001**	**0,016**
617	002	001	0012	**003**	**005**
586	003	002	0012	**004**	**000**
560	005	003	0013	**006**	**004**
527	001	001	0014	**002**	**004**
504	003	001	0014	**004**	**008**
488	006	003	0015	**008**	**008**

Hieraus ist zu ersehen, daß meine Messungen noch keinen hinreichend sicheren Schluß über das Verhalten von Toluol zulassen. Die Möglichkeit wird durch sie jedoch nicht ausgeschlossen.

Wie bereits erwähnt, ist eine derartige Beziehung auch bei Buttersäureäthylester angedeutet. Ich habe die Rechnung für diese Flüssigkeit jedoch nicht erst durchgeführt; die β in Tabelle 2 zeigen schon so, daß eine solche Untersuchung negativ ausfallen muß.

§ 3. Ergebnis.

Die im vorigen Paragraphen erhaltenen Einzelergebnisse kann man zu folgendem Gesamtresultat zusammenfassen.

Für Äthylbenzol, Anisol, Phenetol und m-Xylol ergeben meine Messungen eine hinreichende Übereinstimmung der Havelockschen Formel.

Bei Äthyläther wurde eine Abweichung, welche Lyon bereits fand, neu bestätigt. Acetal ergab sich als weitere Flüssigkeit, für welche die gleiche Ausnahme gilt wie für Äthyläther und zwar im gleichen Sinne. Bei beiden ist nämlich die beobachtete Dispersion der elektrischen Doppelbrechung kleiner als die nach Havelock berechnete.

Für Toluol und Buttersäureäthylester bleibt diese Frage noch unentschieden; bei ersterer Flüssigkeit ist das Bestehen einer Abweichung von der Theorie wahrscheinlicher als bei letzterer.

Der Zusammenhang zwischen optischer Dispersion und Dispersion der elektrischen Doppelbrechung scheint kein so einfacher zu sein, wie er in der Einleitung als Vermutung ausgesprochen wurde, da Toluol und Buttersäureäthylester ein entgegengesetztes Verhalten zeigen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Hrn. Geh. Rat Himstedt auch an dieser Stelle für die Anregung zu vorstehender Arbeit wie auch für den bei der Ausführung erteilten Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Physikal. Inst. der Universität.
Juli 1924.

(Eingegangen 30. März 1925.)

6. *Zur Farbentheorie kolloidaler Metallsuspensionen;*

von G. Jobst.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist im Wesentlichen eine Erweiterung und Ergänzung der von Mie[1]) gegebenen Theorie der Farben kolloidaler Lösungen für den Fall gröberer Metallsuspensionen unter Verwendung neuerer Darstellungen der Zylinderfunktionen, wie sie von Debye[2]) in Form semikonvergenter Reihen entwickelt worden sind. Für den Fall größerer Teilchen nämlich werden die von Mie angegebenen Methoden aus rechnerischen Gründen undurchführbar, weil man etwa ebenso viele Glieder der resultierenden Reihen mitnehmen müßte, als die Zahl $2\pi \cdot \frac{\text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}}$ angibt. Man ist daher genötigt, diese Reihen auf analytischem Wege zu summieren, was indes ohne Verwendung der Debyeschen Formeln unmöglich sein dürfte. Wir werden so schließlich zu einem Ausstrahlungs- und Absorptionsgesetz gelangen, welches für das gesamte Gebiet $\frac{2\pi \cdot \text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}} > 1$ mit hinreichender Genauigkeit gilt und den Anschluß an die Mieschen Rechnungen gestattet. Eine neuere Arbeit von Shoulejkin[3]) in der sich der Verfasser im wesentlichen der Mieschen Methoden bedient, zeigt die ungeheuren Schwierigkeiten zahlenrechnerischer Natur für den Fall größerer Teilchen. Über die Unzulänglichkeit der Methode vgl. auch Fig. 1 und deren Text Kap. III, § 1.

Hinsichtlich der physikalischen Grundlagen des Problems berufen wir uns auf die von Mie (a. a. O., S. 378) dargelegten Gründe. Wir können insbesondere für größere Teilchen keinerlei Zweifel darüber anerkennen, daß die Maxwellsche Theorie und die Rechnung mit den optischen Konstanten des kompakten Materials hier nicht gestattet sind, wenn sie bereits für kleinere Teilchen zu theoretischen Ergebnissen führen, die mit der Erfahrung in Einklang stehen.

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 378. 1908.

[2]) P. Debye, Mathematische Annalen 67. S. 535, 1909; Sitzungsberichte der Münchener Akademie der Wissenschaften 1910; mat.-phys. Klasse Abhandlung 5.

[3]) W. Shoulejkin, Phil. Mag. Nr. 284, S. 307, 1924.

Auch die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen Ausstrahlung bzw. Absorption und Konzentration der kolloidalen Lösungen ist vollauf berechtigt, wie u. a. aus einer Arbeit von R. C. Tolman[1]) hervorgeht.

Das erste Kapitel enthält die Aufstellung der Formeln der Gesamtstrahlung und Absorption für ein Kügelchen, das zweite Kapitel die Vereinfachung dieser Formeln durch Einführung der Debyeschen semikonvergenten Entwicklung und die Summation der resultierenden Reihen. Das dritte Kapitel schließlich dient der Diskussion und dem Vergleich mit der Mieschen Arbeit.

(Eine ausführliche Darstellung des Themas findet sich in der Dissertation[2]) des Verfassers, s. auch die Hinweise „Diss.“.)

Bezeichnungen.

λ Wellenlänge,
ω Kreisfrequenz des einfallenden Lichtes,
c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,
ν reeller Brechungsindex,
$\varkappa$ Absorptionskoeffizient,
N_a, $_i$ komplexer Brechungsindex,
a Teilchendurchmesser,

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_a \qquad y = \frac{2\pi a}{\lambda} N_i.$$

Die Indizes a und i beziehen sich auf den Außenraum und das Innere einer Kugel.

I.

§ 1. Die Gesamtstrahlung und Absorption einer Kugel.

Wir wollen darunter folgendes verstehen: Fällt Licht von einer unendlich entfernten Lichtquelle auf eine Kugel von beliebigem Material, die sich in einem durchsichtigen Mittel befinden möge, so wird ein Teil des Lichtes in der Kugel als Joulesche Wärme absorbiert werden, ein Teil durch Reflexion, Brechung und Beugung in das Mittel gestrahlt werden. Den absoluten Betrag des absorbierten Teiles nennen wir $|A|$, den absoluten Betrag des abgestrahlten, diffus zerstreuten Teiles $|D|$. Die Maxwellsche Theorie und das sich daraus ergebende Randwertproblem liefern folgende Werte (vgl. Mie, a. a. O.; Debye, a. a. O., Diss.):

---

[1]) R. C. Tolman, Journal of the american chemical society 41. Nr. 4. 1919. S. 581.

[2]) Universität München 1923, nicht gedruckt.

$$(1) \qquad |A| = \frac{\pi N_a}{k_a^2} \Re e \sum_1^\infty (2_n + 1)(A_n^1 + A_n^2),$$

$$(2) \qquad |D| = \frac{\pi N_a}{k_a^2} \sum_1^\infty (2_n + 1)(|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2),$$

wenn der einfallende Strahl im Vakuum die Intensität 1, in dem die Kugel umgebenden Mittel die Intensität N_a besitzt. Dabei bedeuten:

$$k^2_a = \frac{\omega^2}{c^2} N_a^2 .$$

$\Re e$ = reeller Teil von

$|\ \ |$ = absoluter Betrag von

$$A_n^1 = (-1) \frac{N_a \psi_n(x) \psi'_n(y) - N_i \psi'_n(x) \psi_n(y)}{N_a \zeta_n(x) \psi'_n(y) - N_i \zeta'_n(x) \psi_n(y)} .$$

$$A_n^2 = (-1) \frac{N_i \psi_n(x) \cdot \psi'_n(y) - N_a \psi'_n(x) \psi_n(y)}{N_i \zeta_n(x) \psi'_n(y) - N_a \zeta'_n(x) \psi_n(y)} .$$

$\psi_n(\xi)$, $\zeta_n(\xi)$ sind Zylinderfunktionen und zwar

$$\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2} \xi}\, J_{n+1/2}(\xi),$$

$$\zeta_n(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2} \xi}\, H^1_{n+1/2}(\xi),$$

also im wesentlichen Besselsche und Hankelsche Funktionen mit halbzahligem Index, deren wesentlichste Eigenschaften, besonders ihre semikonvergenten Entwicklungen wir noch kennen lernen werden.

§ 2. Strahlung und Absorption einer Lösung.

Hinsichtlich der Strahlung einer kolloidalen Lösung machen wir, wie schon eingangs erwähnt, die einfachsten Annahmen, indem wir die Strahlung von N Teilchen gleich dem N-fachen Betrage der Strahlung eines Teilchens setzen, gültig für unendlich verdünnte Konzentrationen. Um den Vergleich und den Anschluß an die Miesche Arbeit zu erleichtern, werden wir uns in folgendem der von diesem Autor gewählten Symbole bedienen.

Wir geben die Konzentration C der Lösung in Kubikmillimeter Metall pro Kubikmillimeter Wasser an. Ist die Zahl der Teilchen N pro Kubikmillimeter, ihr Durchmesser $2a$, ihr Volumen $V = \frac{4\pi a^3}{3}$, so ist die Konzentration

$$C = N \cdot V = N \cdot \frac{4a^3\pi}{3}.$$

Die Gesamtstrahlung einer Lösung ist dann $R = 2DN = F_1 C$, wenn wir mit Mie F_1 eine Größe nennen, die wohl von Teilchengröße und Wellenlänge, nicht aber von der Konzentration abhängt.

$$F_1 = 2D \cdot \frac{N}{C}.$$

Bei der Absorption ist die R analoge Größe k, die F_1 analoge Größe bei Mie K genannt. Es gilt also

$$k = 2A \cdot N = K \cdot C$$

$$K = 2A \cdot \frac{N}{C}.$$

k heißt der Absorptionskoeffizient der Lösung. Die sonst noch bei Mie auftretenden Größen hängen untereinander und mit den von uns benutzteen Symbolen wie folgt zusammen:

$$k' = \Re = 2D \cdot N$$

$$K' = F_1 = 2D \cdot \frac{N}{C}$$

$$k'' = k - k'$$

$$K'' = K - K'.$$

Wir erinnern hier kurz an die physikalische Bedeutung von k, k', k'' bzw. der ihnen in unserer Terminologie entsprechenden Größen $N \cdot (A, D, A - D)$. k stellt die Gesamtabsorption der Lösung dar, d. h. den Gesamtverlust, den der durchgehende Strahl beim Durchgang durch die Lösung infolge diffuser Strahlung und Joulescher Wärme in den Teilchen erleidet. k' ist der Verlust des Strahles durch diffuse Strahlung allein. Bleibt also k'' als derjenige Teil, der durch Joulesche Wärme in den Teilchen verloren geht. Wir wollen k' den Koeffizienten der reinen Absorption nennen. Entsprechendes gilt für K, K', K''. Daß sich unsere Größen D und A von k'/N und k''/N noch um einen Faktor 2 unterscheiden, liegt an der verschiedenen Normierung der auffallenden Intensität, bei Mie und uns. Wir haben so normiert, daß die Größe $A/\pi a^2$ für große Kugeln, d. h. also im Falle geometrischer Optik gleich 1 wird.

II. Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 und die Summation der Reihen für Strahlung und Absorption.

§ 1. Notwendigkeit einer Näherungsdarstellung für die Zylinderfunktionen bei größerem Argument und höherer Ordnungszahl.

Die Reihenentwicklungen für D und A haben als Koeffizienten A_n^1, A_n^2 aus Zylinderfunktionen zusammen gesetzte Komplexe. Die Konvergenz dieser Reihen für größeres Argument der Zylinderfunktionen ist sehr schlecht. Solange der Index kleiner als das Argument ist, sind alle Glieder der Entwicklungen von der gleichen Größenordnung, und an eine numerische Auswertung ist nicht zu denken, sobald das Argument der auftretenden Zylinderfunktionen die 1 wesentlich übersteigt. Der Gedanke liegt nahe, unter Zuhilfenahme asymptotischer Formeln einfacher Bauart, die Reihen analytisch zu summieren.

Nun nützen uns die gewöhnlichen semikonvergenten Darstellungen der Zylinderfunktionen gar nichts, da sie aufhören brauchbar zu sein, sobald der Index nicht sehr klein gegen das Argument ist. Von diesem Übelstand sind aber die von Debye mit der Methode der Sattelpunkte aus dem Sommerfeldschen Integral errechneten Darstellungen befreit, und wir werden im folgenden zeigen, wie es mit ihrer Hilfe gelingt die für uns nötigen Summationen auszuführen.

§ 2. Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 bei vollkommen leitendem Kugelmaterial.

Das vollkommen leitende (reflektierende) Material ist charakterisiert durch $|N_i| = \infty$. Mithin nehmen unsere Koeffizienten A_n^1, A_n^2, wenn wir noch den belanglosen Faktor (-1) fortlassen, in diesem Falle die Gestalt an

$$A_n^1 = \frac{\psi'_n(x)}{\zeta'_n(x)} \qquad A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\zeta_n(x)}$$

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_a \quad \text{reell.}$$

Wir werden nun nicht für das ganze Gebiet der Variablen x je eine Entwicklung für ψ_n, ζ_n, ψ'_n, ζ'_n angeben können, sondern müssen vielmehr drei Fälle unterscheiden

I. $$n + \frac{1}{2} \leq x - s,$$

II. $$x - s + 1 \leq n + \frac{1}{2} \leq x + s,$$

III. $$x + s + 1 < n + \frac{1}{2},$$

wobei wir über die Größe von s und x, $s << x$ erst im § 4, wo wir den Übergangsfall II genau untersuchen werden, festere Angaben machen werden. Dementsprechend müssen wir unsere Summe $\sum\limits_1^\infty {}_n$ in drei Abschnitte einteilen:

$$\sum_1^\infty {}_n = \sum_1^{m_1} {}_n + \sum_{m_1+1}^{m_2} {}_n + \sum_{m_2+1}^\infty {}_n$$

mit $$m_1 = x - s - \frac{1}{2} \qquad m_2 = x + s - \frac{1}{2}\,.$$

I. Für hinlänglich großes x und s finden wir aus den Debyeschen Formeln (siehe Literaturnachweis der Einleitung), wenn wir den reellen Winkel τ_0 $\left(0 < \tau_0 < \frac{\pi}{2}\right)$ durch die Formel $\cos\tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}$ definieren und unter f_0 die Funktion verstehen.

$$f_0 = \sin\tau_0 - \tau_0 \cos\tau_0,$$

(3) $$\zeta_n(x) = \frac{e^{-i\left(x f_0 - \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{\sin\tau_0}}\,.$$

(4) $$\psi_n(x) = \frac{\cos\left(x f_0 - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\sin\tau_0}}\,.$$

(5) $$\zeta'_n(x) = e^{-i\left(x f_0 + \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\sin\tau_0}\,,$$

(6) $$\psi'_n(x) = \cos\left(x f_0 + \frac{\pi}{4}\right) \sqrt{\sin\tau_0}\,.$$

Damit bekommen wir für unsere Koeffizienten

$$(7)\quad A_n^1 = \frac{\psi'_n(x)}{\zeta'_n(x)} = e^{-i\left(xf_0 - \frac{\pi}{4}\right)} \cos\left(xf_0 + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{2}(1 + i e^{2ixf_0}),$$

$$(8)\quad A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\zeta_n(x)} = e^{-i\left(xf_0 + \frac{\pi}{4}\right)} \cos\left(xf_0 - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{2}(1 - i e^{2ixf_0}).$$

III. Definieren wir jetzt den Winkel τ_0 als negativ imaginäre Wurzel der Gleichung $\cos\tau_0 = \frac{n+\frac{1}{2}}{x}$, $n + \frac{1}{2} > x$, so wird bei entsprechender Umdeutung von

$$f_0 = \sin\tau_0 - \tau_0 \cos\tau^0$$

$$3')\qquad \zeta_n(x) = \frac{i e^{-ixf_0}}{i\sqrt{\sin\tau_0}},$$

$$(4')\qquad \psi_n(x) = \frac{e^{ixf_0}}{\sqrt{i\sin\tau_0}},$$

$$(5')\qquad \zeta_n'(x) = -i e^{ixf_0}\sqrt{i\sin\tau_0},$$

$$(6')\qquad \psi_n'(x) = e^{ixf_0}\sqrt{i\sin\tau_0}$$

und unsere Koeffizienten nehmen für diesen Fall III. die Form an

$$(7')\qquad A_n^1 = \frac{\psi_n'(x)}{\zeta_n'(x)} = i e^{2ixf^0}$$

$$(8')\qquad A_n^2 = \frac{\psi_n'(x)}{\zeta_n(x)} = -i e^{2ixf_0}$$

Im Falle III verschwinden die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 mit unendlich wachsendem x wie eine Exponentialfunktion, wie man leicht erkennt, wenn man auf Grund der Definitionsgleichung $\cos\tau_0 = \frac{n+\frac{1}{2}}{x}$, $\tau_0 = -i\tau_0''$ setzt, wo τ_0'' eine reelle Größe > 0 bedeutet, und f_0 bildet. Es ist dann nämlich

$$if_0 = i(\sin\tau_0 - \tau_0\cos\tau_0) = \mathfrak{Cof}\,\tau_0''(\tau_0'' - \mathfrak{Tg}\,\tau_0'')$$

und damit

$$\left.\begin{array}{ll} x = A_n^1 = 0 & x = A_n^2 = 0 \end{array}\right\}\quad n + \frac{1}{2} > x.$$

§ 3. Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 im Falle endlicher Leitfähigkeit des Kugelmaterials.

Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 haben hier die Form, unter Fortlassung des Faktors (– 1),

$$A_n^1 = \frac{N_a\,\psi_n(x)\,\psi_n'(y) - N_i\,\psi_n'(x)\,\psi_n(y)}{N_a\,\zeta_n(x)\,\psi_n'(y) - N_i\,\zeta_n'(x)\,\psi_n(y)},$$

$$A_n^2 = \frac{N_i\,\psi_n(x)\,\psi_n'(y) - N_a\,\psi_n'(x)\,\psi_n(y)}{N_i\,\zeta_n(x)\,\psi_n'(y) - N_a\,\zeta_n'(x)\,\psi_n(y)},$$

$x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_a$ reell, $y = \frac{2\pi a}{\lambda} N_i$ komplex wegen des komplexen $N_i = \nu_i (1 - i\varkappa_i)$.

Wir teilen die Summe $\sum_1^\infty{}_n$ entsprechend dem Auftreten zweier Argumente in fünf Teilsummen

$$\sum_1^{m_1}{}_n + \sum_{m_1+1}^{m_2} + \sum_{m_2+1}^{m_3} + \sum_{m_3+1}^{m_4} + \sum_{m_4+1}^{\infty}; \qquad \sum_{m_1=1}^{m_2} \text{ und } \sum_{m_3+1}^{m_4}$$

nennen wir die Übergangssummen $\ddot{U}_{\mathrm{I}}(x)$ und $\ddot{U}_{\mathrm{II}}(y)$, für welche die besonderen im § 4 näher zu untersuchenden Entwicklungen gelten. Links der Übergangssumme $\ddot{U}_{\mathrm{I}}(x)$ gelten für die Funktionen mit dem Argument x die Formeln (3), (4), (5), (6), rechts der Übergangssumme $\ddot{U}_{\mathrm{II}}(x)$ die Formeln (3'), (4'), (5'), (6').

Für $\zeta_n(x)$, $\zeta_n'(y)$ gelten durchgängig für das ganze Gebiet $0 < n < \infty$ dieselben Entwicklungen. Bezeichnen wir mit τ_1 diejenige Wurzel der Gleichung $\cos\tau_1 = \frac{n+\frac{1}{2}}{y}$, die aus dem Werte von τ_1 hervorgeht, den τ_1 bei reellem y hat, mit f_1 die Funktion $f_1 = \sin\tau_1 - \tau_1 \cos\tau_1$, so ist für das ganze Gebiet

$$\zeta_n(y) = \frac{e^{-i\left(y f_1 - \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{\sin\tau_1}}, \tag{9}$$

$$\zeta_n'(y) = e^{-i\left(y f_1 - \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\sin\tau_1}. \tag{10}$$

Links der Übergangssumme $\ddot{U}_{\mathrm{II}}(y)$ gelten in formaler Übereinstimmung mit (4), (6) für $\psi_n(y)$, $\psi_n'(y)$

$$\psi_n(y) = \frac{\cos\left(y f_1 - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\sin\tau_1}}, \tag{11}$$

$$\psi_n'(y) = \cos\left(y f_1 + \frac{\pi}{4}\right) \sqrt{\sin\tau_1}. \tag{12}$$

Rechts der Übergangssumme $U_{\mathrm{II}}(y)$, ebenfalls formal identisch mit (4'), (6'), ist

$$\psi_n(y) = \frac{e^{iyf_1}}{\sqrt{i\sin\tau_1}} \tag{11'}$$

$$\psi_n'(y) = e^{iyf_1}\sqrt{i\sin\tau_1} \tag{12'}$$

Der Wert von $n = M$, der die Lage der Übergangssumme $\ddot{U}_n(y)$ bestimmt, läßt sich aus der transzendenten Gleichung (13') der Debyeschen Akademiearbeit S. 16 berechnen. Eine genaue Berechnung des Wertes von M ist indes gar nicht nötig, für unsere Zwecke genügt es, durch eine einfache Überlegung zu wissen, daß M bei hinreichend von Null verschiedenem $\varkappa$ (Absorptionskoeffizient) sehr groß gegen x ist und bereits für ein endliches $\varkappa$ unendlich groß wird.

Die Koeffizienten A_n^1, A_n^2 der ersten Summe $\sum\limits_1^{m_1}$ lauten jetzt

$$A_n^1 = \frac{1}{2}\left\{1 - e^{2i(xf_0 - yf_1)}\frac{1 - ir_1 e^{2iyf_1}}{1 + ir_1 e^{2iyf_1}}\right\}, \tag{13}$$

$$A_n^2 = \frac{1}{2}\left\{1 - e^{2i(xf_0 - yf_1)}\frac{1 - ir_2 e^{2iyf_1}}{1 + ir_2 e^{2iyf_1}}\right\} \tag{14}$$

mit $\quad r_1 = \dfrac{N_i\sin\tau_0 - N_a\sin\tau_1}{N_i\sin\tau_0 + N_a\sin\tau_1}, \quad r_2 = \dfrac{N_a\sin\tau_0 - N_i\sin\tau_1}{N_a\sin\tau_0 + N_i\sin\tau_1}.$

Der Grenzfall des § 1 ist in diesen Formeln enthalten. Man erkennt das besser, wenn wir nach einer einfachen Umformung schreiben

$$A_n^1 = \frac{1}{2}\left\{1 - e^{2ixf_0}\frac{e^{-2iyf_1} - ir_1}{1 + ir_1 e^{-2iyf_1}}\right\}, \tag{15}$$

$$A_n^2 = \frac{1}{2}\left\{1 - e^{2ixf_0}\frac{e^{-2iyf_1} - ir_2}{1 + ir_2 e^{-2iyf_1}}\right\} \tag{16}$$

und zeigen, daß für

$$\nu\varkappa \neq 0 \qquad x = \infty$$

oder für

$$\nu\varkappa = \infty \qquad x \neq 0$$

$$e^{-2iyf_1} = 0$$

wird.

Zu diesem Zwecke setzen wir

$$\tau_1 = a + ib \qquad 0 < a < \frac{\pi}{2} \qquad 0 > b > -\infty$$

$$\begin{aligned}\Re e(2iyf_1) = 2\nu\varrho\,\mathfrak{Cof}\,b\cos a(&\varkappa\,\mathrm{tg}\,a - a\varkappa - \varkappa b\,\mathrm{tg}\,a\,\mathfrak{Tg}\,b\\ &- \mathfrak{Tg}\,b - a\,\mathrm{tg}\,a\,\mathfrak{Tg}\,b + b),\end{aligned}$$

wobei ν der reelle Brechungsindex des Kugelmaterials, $\zeta = \frac{2\pi a}{\lambda}$ ist. Merken wir ferner an, daß

$$\sin a\, \mathfrak{Sin}\, b = -\frac{\varkappa}{1+\varkappa^2}\frac{n}{\nu\varrho}, \quad \cos a\, \mathfrak{Cos}\, b = \frac{1}{1+\varkappa^2}\frac{n}{\nu\varrho},$$

$$\operatorname{tg} a\, \mathfrak{Tg}\, b = -\varkappa$$

ist, so können wir auch schreiben

$$\mathfrak{Re}(2iyf_1) = 2\nu\zeta\, \mathfrak{Cos}\, b \cos a \left(\varkappa \operatorname{tg} a + \frac{\varkappa}{\operatorname{tg} a} + \frac{1+\varkappa^2}{2} \ln \frac{\operatorname{tg} a - \varkappa}{\operatorname{tg} a + \varkappa}\right)$$

$$= \frac{2n}{1+\varkappa^2}\left(\varkappa \operatorname{tg} a + \frac{\varkappa}{\operatorname{tg} a} + \frac{1+\varkappa^2}{2} \ln \frac{\operatorname{tg} a - \varkappa}{\operatorname{tg} a + \varkappa}\right);$$

$\operatorname{tg} a$ läßt sich durch n und die Konstanten $\nu, \varkappa, \varrho$ ausdrücken:

$$\operatorname{tg}^2 a = \frac{1}{2}\left(\frac{\nu^2\varrho^2[1+\varkappa^2]^2}{n^2} + \varkappa^2 - 1\right)$$

$$\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{\varkappa^2}{\frac{1}{4}\left(\frac{\nu^2\varrho^2(1+\varkappa^2)^2}{n^2} + \varkappa^2 - 1\right)^2}}\right).$$

Da $\ln \frac{\operatorname{tg} a - \varkappa}{\operatorname{tg} a + \varkappa}$ reell sein muß, so ist in der Gleichung $\operatorname{tg}^2 a$ nur das obere Vorzeichen der Wurzel gültig, woraus hervorgeht, daß $\operatorname{tg}^2 a > \frac{1}{2} \cdot 2\left(\frac{\nu^2\varrho^2(1+\varkappa^2)^2}{n^2} + \varkappa^2 - 1\right)$. Setzen wir ferner $\varkappa \geqq 1$, was fast für alle Metalle zutrifft, so gilt die Ungleichung

$$\operatorname{tg} a > \frac{\nu\varrho(1+\varkappa^2)}{n}$$

$$\mathfrak{R}_a(2iyf_1) > \frac{2n}{1+\varkappa^2}\frac{\nu\varrho(1+\varkappa^2)}{n}\varkappa > 2\nu\varrho\varkappa.$$

Damit ist zunächst das an sich selbstverständliche Resultat bewiesen, daß in dem allgemeinen Fall der Gleichung (15), (16) der besondere der Gleichung (7), (8) enthalten ist. Wichtiger ist, daß wir für den Fall absorbierenden Metalles und hinreichend großen Arguments $\frac{2\pi a}{\lambda} = \varrho$, $e^{-2iyf_1} = 0$ setzen können, so daß sich unsere Gleichungen (15), (16) vereinfachen zu:

$$A_n^1 = \frac{1}{2}\left\{1 + i e^{2i\varkappa f_0} \cdot r_1\right\} \tag{16}$$

$$A_n^2 = \frac{1}{2}\left\{1 + i e^{2i\varkappa f_0} \cdot r_2\right\} \tag{17}$$

$$r_1 = \frac{N_i \sin\tau_0 - N_a \sin\tau_1}{N_i \sin\tau_0 + N_a \sin\tau_1} \qquad r_2 = \frac{N_a \sin\tau_0 - N_i \sin\tau_1}{N_a \sin\tau_0 + N_i \sin\tau_1}.$$

Für die dritte Summe $\sum\limits_{m_2+1}^{m_3}$ erhalten wir dann

$$A_n^1 = i\,e^{2ixf_0}r_1, \tag{18}$$

$$A_n^2 = i\,e^{2ixf_0}r_2 \tag{19}$$

und für die fünfte Summe $\sum\limits_{m_4+1}^{\infty}$ ebenso

$$A_n^1 = i\,e^{2ixf_0}r_1, \tag{20}$$

$$A_n^2 = i\,e^{2ixf_0}\cdot r_2 \tag{21}$$

in formaler Übereinstimmung mit (18), (19). Die Übergangssumme $U_n(y)$ und die fünfte Summe sind indes wegen des exponentiellen Verschwindens von e^{2ixf_0} nicht mehr zu berücksichtigen.

§ 4. Der Übergangsfall.

Die von uns in den vorigen Paragraphen angegebenen Ausdrücke für $\psi_n(x)$, $\zeta_n(x)$ und deren Ableitungen sind nur die ersten Glieder von im wesentlichen nach Potenzen von $\eta = \dfrac{\operatorname{ctg}^2 \tau_0}{\frac{x}{2}\sin \tau_0}$ fortschreitenden semikonvergenten Entwicklungen (vgl. Debye a. a. O., math. Annal. 67).

Je näher nun der Index n an den Wert des Argumentes x heranrückt, um so weniger werden die ersten Glieder der Reihen für eine Darstellung der Funktionen mit genügender Genauigkeit ausreichen. Es ist daher nötig, für die Übergangsfälle $n + \frac{1}{2} \sim x$ eine andere Entwicklung anzuwenden, die ebenfalls von Debye in der oben erwähnten Arbeit angegeben wurde. Dort ist auch der Nachweis erbracht, daß die verschiedenen Entwicklungen für $n + \frac{1}{2} < x$, $n + \frac{1}{2} \sim x$, $n + \frac{1}{2} > x$ lückenlos ineinander greifen. Allerdings ist es nicht möglich, aus den Debyeschen Formeln die Größe des Fehlers zu berechnen, den man macht, wenn man bei irgendeinem Gliede der Reihe abbricht. Als hinreichendes Kriterium für die Genauigkeit unserer Darstellung sind wir daher darauf angewiesen, das Verhältnis zweier aufeinander folgender Glieder anzusehen, ein Verfahren, mit dem man sich übrigens allgemein bei der Verwendung semikonvergenter Reihen begnügt.

Um die analytische Summation unserer Koeffizienten überhaupt zu ermöglichen, werden wir für die Fälle: Index < Argument, Index > Argument nur die Anfangsglieder der betreffende Reihen benutzen, während wir für den Übergangsfall die ersten drei Glieder dieser Reihe mitnehmen werden. Die Grenzindizes werden wir dann so wählen, daß die Genauigkeit der einen Darstellung gleich der Genauigkeit der anderen Darstellung an der Grenze beider ist, die Genauigkeit dabei gemessen an dem Verhältnis v der absoluten Beträge des ersten und zweiten Gliedes derselben Entwicklung.

Die Übergangreihen für die Funktionen $\psi_n(x)$, $\zeta_n(x)$ usw. schreiten fort nach Potenzen von $\delta = \frac{x-n-\frac{1}{2}}{x^{\frac{1}{3}}}$. Um nun der Forderung gerecht zu werden, daß in den drei Reihen die Verhältnisse v an der Grenzstelle gleich sind, haben wir zu setzen

$$v_1 = v_{\ddot u} = v_2 .$$

Die Bedingung $v_1 = v_2$ ist eo ipso erfüllt. Um der Bedingung $v_1 = v_{\ddot u}$ zu genügen, muß sein $\frac{c_1{}^1}{c_0{}^1} = \eta = \frac{c_1{}^{\ddot u}}{c_0{}^{\ddot u}} \cdot \delta_1$, wenn mit $c_1{}^1$, $c_0{}^1$ die Koeffizienten des zweiten bzw. ersten Gliedes der Entwicklung für $n + \frac{1}{2} < x$, mit $c_1{}^{\ddot u}$, $c_0{}^{\ddot u}$ die entsprechenden Koeffizienten der Übergangssumme gemeint sind.

Setzen wir in die letzte Gleichung die Werte von η und δ für $m_1 = n$ ein,

$$\eta_{\max} = \left(\frac{\operatorname{ctg}^2 \tau_0}{\frac{x}{2} \sin \tau_0}\right)_{n = m^1} = \eta_{m1}$$

oder

$$x - \left(m_1 + \frac{1}{2}\right) \cong \frac{1}{2}\left(\frac{2}{\eta}\right)^{2/3} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2}\right)^{1/3} \simeq 2^{-1/3} \cdot \eta^{-2/3} \cdot x^{1/3}$$
$$x > 1$$

und

$$\delta_{\max} = \frac{x - (m + \frac{1}{2})}{x^{\frac{1}{3}}} = 2^{-1/3} \eta^{-2/3} = \delta_{m1} ,$$

so erhalten wir für η die Bestimmungsgleichung

$$\frac{c_1{}^1}{c_0{}^1} \cdot \eta_{m1} = \frac{c_1{}^{\ddot u}}{c_0{}^{\ddot u}} \delta_{m1}$$

oder

$$\eta_{m1} = \left(\frac{c_0{}^1 \cdot c_1{}^{\ddot u}}{c_1{}^1 \cdot c_0{}^{\ddot u}}\right)^{3/5} \cdot 2^{-1/5} .$$

Daraus berechnet sich dann

$$m_1 = x - 2^{-1/3} \cdot \eta_{m1}^{-2/3} \cdot x^{1/3} - \frac{1}{2}.$$

$$m_2 = x - 2^{-2/3} \cdot \eta_{m1}^{-2/3} \cdot x^{1/3} - \frac{1}{2}\,.$$

Die Werte m_3, m_4 würden sich ganz ähnlich berechnen. Da aber die Übergangssumme $\overline{U}_{\rm II}(y)$, wie schon im vorigen Paragraph ausgeführt, keinen wesentlichen Beitrag zum Resultat geben, so erübrigt es sich, die Rechnung für diesen Fall auszuführen. Die Zahlen m_1 und m_2 müssen als Summationsindizes ganze Zahlen sein, wir werden sie also so wählen, daß sie den in den obigen Gleichungen bestimmten Zahlen m_1, m_2 möglichst nahe kommen. Endlich haben wir noch die Formel selbst für den Übergangsfall anzugeben. Bezeichnen wir mit α, β, γ Zahlenkoeffizienten der ersten drei Glieder

$$\alpha = 6^{1/3} \sin \frac{\pi}{3}\, \Gamma\left(\frac{1}{3}\right),$$

$$\beta = 6^{2/3} \sin \frac{2\pi}{3}\, \Gamma\left(\frac{2}{3}\right),$$

$$\gamma = 6^{3/3} \sin \frac{3\pi}{3}\, \Gamma\left(\frac{3}{3}\right) = 0\,.$$

dann ist

$$(22)\qquad \zeta_n(x) = -\frac{2}{3\pi}\sqrt{\frac{\pi x}{2}}\left\{\frac{\alpha e^{-i\frac{2\pi}{3}}}{x^{\frac{1}{3}}} + \frac{\beta e^{-i\frac{4\pi}{3}}(x-n-\frac{1}{2})}{x^{\frac{2}{3}}}\right\},$$

$$(23)\qquad \psi_n(x) = +\frac{1}{3\pi}\sqrt{\frac{\pi x}{2}}\left\{\frac{\alpha}{x^{\frac{1}{3}}} + \frac{\beta}{x^{\frac{2}{3}}}\left((x - n - \frac{1}{2}\right)\right\}\cdot$$

Unter Verwendung der Rekursionsformel der Zylinderfunktionen

$$(2_n + 1)\frac{d}{dx}[\psi_n(x) \quad \text{oder} \quad \zeta_n(x)]$$

$$= (n+1)[\psi_{n-1}(x) \;\text{ oder }\; \zeta_{n-1}(x)] - n[\psi_{n+1}(x) \;\text{ oder }\; \zeta_{n+1}(x)]$$

und unter Zuhilfenahme folgender Vernachlässigungen

$$\frac{x-n-\frac{1}{2}}{2n+1} < \frac{1}{4}x^{-2/3} \quad \text{gegen} \quad 1$$

$$\frac{\beta}{\alpha}\,\frac{x-n-\frac{1}{2}}{x^{\frac{2}{3}}} < \frac{1}{2}x^{-1/3} \quad \text{gegen} \quad 1 \cdot x^{-1/3}$$

$$\sin\tau_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{x}\right)^2\left(\frac{N_a}{N_i}\right)^2} \sim \sqrt{1 - \left(\frac{N_a}{N_i}\right)^2} \sim 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{N_a}{N_i}\right)^2$$

und in dem speziell zu behandelnden Falle des Goldes $|N_t| > |N_a|$

$$\sin \tau_1 = 1$$

erhalten wir dann für die Koeffizienten des Übergangsfalles für die reflektierende Kugel

$$(24) \qquad A_n^1 = -\tfrac{1}{2} e^{i\frac{4\pi}{8}} \qquad A_n^2 = -\tfrac{1}{2} e^{i\frac{2\pi}{8}}$$

und für die Kugel mit endlicher Absorptionsfähigkeit

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{n1} &= -\frac{1}{2} \frac{N_a \dfrac{\alpha}{x^{\frac{1}{2}}} + i N_t \dfrac{\beta}{x^{\frac{3}{2}}}}{N_a \dfrac{\alpha e^{-i\frac{2\pi}{8}}}{x^{\frac{1}{2}}} + i N_t \dfrac{\beta e^{-i\frac{4\pi}{8}}}{x^{\frac{3}{2}}}} \\ A_n^2 &= -\frac{1}{2} \frac{N_t \dfrac{\alpha}{x^{\frac{1}{2}}} + i N_a \dfrac{\beta}{x^{\frac{3}{2}}}}{N_t \dfrac{\alpha e^{-i\frac{2\pi}{8}}}{x^{\frac{1}{2}}} + i N_a \dfrac{\beta e^{-i\frac{4\pi}{4}}}{x^{\frac{3}{2}}}} \,. \end{aligned} \right.$$ 1)

§ 5. Strahlung und Absorption.

a) Die vollkommen reflektierende Kugel.

Für diesen Sonderfall sind die Werte $|D|$ und $|A|$ aus unseren Gleichungen (1) und (2) identisch. Denn jetzt gilt die Relation

$$|A_n^{1,2}|^2 = \Re e\, A_n^{1,2}.$$

Es ist nämlich

$$\zeta_n(x) = \psi_n(x) + i\chi_n(x),$$

mithin

$$A_n^2 = \frac{\psi_n(x)}{\psi_n(x) + i\chi_n(x)}$$

$$|A_n^2|^2 = \Re_n A_n^2 = \frac{\psi_n^2(x)}{\psi_n^2(x) + \chi_n^2(x)} \quad x \text{ reell}$$

$$|A_n^1|^2 = \Re_n A_n^1 = \frac{\psi'^2_n(x)}{\psi'^2_n(x) + \chi'^2_n(x)}.$$

Wir erhalten dann mit Rücksicht auf (7), (8)

$$D = A = \frac{\pi}{k_n^2} \Re_n \sum_1^{\infty} (2_n + 1)(A_n^1 + A_n^2)$$

$$= \frac{\pi}{k_n^2} \Re_n \left\{ \sum_1^{m_1} (2n + 1) + \sum_{m_1+1}^{m_2} (2n + 1)(A_n^1 + A_n^2)_a + 0 \right\}$$

---

1) Eine genaue Durchführung der zu den Formeln (24), (25) führenden Rechnungen findet der Leser in der Münchner Dissertation.

mit

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= x - f x^{1/3} - \tfrac{1}{2} \\ m_2 &= x + f x^{1/3} - \tfrac{1}{2} \end{aligned}\right\} f = 2^{-1/3} \eta_{m_1}^{-1/3} = 0{,}478 .$$

Die erste Summe gibt

$$m_1 (m_1 + 2) = x^2 - 2 f x^{4/3} + x + f^2 \cdot x^{2/3} + \cdot \cdot$$

Die zweite Summe

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(m_2 - m_1)(m_2 + m_1 + 2) &= \tfrac{1}{2} \cdot 2 f x^{1/3} (2 x + 1) \\ &= 2 f x^{4/3} + \cdot \cdot \cdot \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (26) \qquad D = A &= \frac{\pi}{k_n^2} \cdot x^2 \left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x} \tfrac{4}{3} + \cdot \cdot \right) \\ &= \pi a^2 \left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x} \tfrac{4}{3} + \cdot \cdot \right) \end{aligned}$$

mit

$$x = \frac{2 \pi a N_a}{\lambda} > 1 .$$

b) Kugeln aus Material mit endlicher Leitfähigkeit.

In diesem Falle sind D und A wegen der Entwicklung Joulescher Wärme in der leitenden Kugel verschieden.

Mit dem Koeffizienten aus Formel (16), (17) bzw. (18), (19) wird

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= \frac{\pi}{k_n^2} \sum_1^{\infty} (2_n + 1)(|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2) \\ &= \frac{\pi}{k_n^2} \left\{ \frac{1}{4} \sum_1^{m_1} (2 n + 1)(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} I_m \sum_1^{m_1} (2 n + 1)(r_1 + r_2) e^{2 i x f_0} \\ &\quad + \sum_{m_1+1}^{m_2} (2 n + 1)(|A_n^1|^2 + |A_n^2|^2)_a \\ &\quad \left. + \sum_{m_2+1}^{m_2} (2 n + 1) e^{4 i x f_0} (|r_1|^2 + |r_2|^2) \right\}, \end{aligned} \right.$$

wobei jetzt $e^{4 i x f_0}$ in der letzten Summe reell ist.

$$
(28)\quad\left\{\begin{aligned}
A &= \frac{\pi}{k_n^2}\,\Re_n \sum_{1}^{\infty} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2) \\
&= \frac{\pi}{k_a^2}\Big\{ \sum_{1}^{m_1} (2n+1) - \frac{1}{2}\,Jm \sum_{1}^{m_1} (2n+1)(r^1 + r_2)\,e^{2i\varkappa f_0} \\
&\quad + \Re e \sum_{m_1+1}^{m_2} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2)_G \\
&\qquad - Jm \sum_{m_1+1}^{m_2} (2n+1)\,e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2) \Big\}
\end{aligned}\right.
$$

da

$$
\sum_{1}^{m_1} (2n+1)\Big\{ \tfrac{1}{4}\,|1 + i e^{2i\varkappa f_0} r_1|^2 + \tfrac{1}{4}\,|1 + i e^{2i\varkappa f_0} r_2|^2 \Big\}
$$

$$
= \sum_{1}^{m_1} (2n+1)(2 + |r_1| + {}^2|r_2|^2) - \tfrac{1}{2}\,Jm\, e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2)\Big\}
$$

$$
\tfrac{1}{2}\,\Re e\, i \sum_{1}^{m_1} (2n+1)\,e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2)
$$

$$
= -\tfrac{1}{2}\,Jm \sum_{1}^{m_1} (2n+1)\,e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2)
$$

$$
\Re e \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1)(A_n^1 + A_n^2)
$$

$$
= -Jm \sum_{m_2+1}^{m_2} (2n+1)\,e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2).
$$

Wir haben zunächst die hier vorkommenden Reihen zu summieren. Sie haben den Typus der linken Seiten von (29), (30), (31). Wir geben

$$
(29)\qquad \sum_{1}^{m_1} \cos\tau_0\, e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2) = -\frac{\left[\cos\tau_0\, e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2)\right]_{m_1+1}}{1 - e^{-2i\tau_0(m_2+1)}},
$$

$$
(30)\qquad \sum_{m_2+1}^{m_2} \cos\tau_0\, e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2) = \frac{\left[\cos\tau_0\, e^{2i\varkappa f_0}(r_1 + r_2)\right]_{m_2+1}}{1 - e^{-2i\tau_0(m_2+1)}},
$$

$$
(31)\qquad \sum_{m_2+1}^{m_2} \cos\tau_0\, e^{4i\varkappa f_0}(|r_1|^2 + r_2|^2 = \frac{\left[\cos\tau_0 \cdot e^{4i\varkappa f_0}(|r_1|^2 + |r_2|^2)\right]_{m_2+1}}{1 - e^{-4i\tau_0(m_2+1)}}.
$$

Dies geschieht durch Anwendung der Formeln

$$\sum_1^n q(n) = \varphi(n+1) - \varphi(1)\,,$$

$$q(n) = \varphi(n+1) - \varphi(n) = \triangle\,\varphi(n).$$

Denn setzen wir

$$q(n) = \cos\tau_0\, e^{2ixf_0}(r_1 + r_2)\,,$$

$$\varphi(n) = -\frac{[\cos\tau_0\, e^{2ixf_0}(r_1 + r_2)]_n}{1 - e^{-i\tau_0(n+1)}}\,,$$

so erhalten wir

$$(32)\quad \left\{\begin{aligned} &\varphi(n+1) - \varphi(n) = -[\cos\tau_0(r_1 + r_2)]_n \\ &\qquad\qquad \left\{\frac{e^{2ixf_0(n+1)}}{1 - e^{-2\tau_0(n)}} - \frac{e^{2ixf_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n-1)}}\right\}, \end{aligned}\right.$$

indem wir wegen des vorausgesetzen großen Wertes von x und der damit verbundenen sehr langsamen Veränderlichkeit der Funktionen $\cos\tau_0$ und $r_1 + r_2$ den Faktor $\cos\tau_0(r_1 + r_2)$ als quasikonstant vor die geschweifte Klammer ziehen können. Begnügen wir uns mit dem ersten Gliede der Entwicklung

$$f_0(n+1) - f_0(n) = -\frac{\tau_0}{1!\,x} + \frac{1}{2!\,x^2 \sin\tau_0} + \frac{\cos\tau_0}{3!\,x^3 \sin^3\tau_0} + \cdots$$

gültig für

$$0 \leq n \leq m_1\,,$$

so können wir statt obiger Gleichung (32) schreiben

$$\varphi(n+1) - \varphi(n) = -[\cos\tau_0(r_1 + r_2)]_n\, e^{2ixf_0(n)}\,.$$

$$\cdot\left\{\frac{e^{-2i\tau_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n)}} - \frac{1}{1 - e^{2i\tau_0(n-1)}}\right\}$$

oder nach einigen Umformungen (genaue Rechnung siehe Diss.), wenn man in Rechnung zieht, daß wegen des vorausgesetzten großen Wertes von x

$$\tau_0(n) - \tau_0(n-1) = -\frac{1}{x}\,\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{m - \frac{1}{2}}{x}\right)^2}}$$

und

$$\left\{\frac{e^{-2i\tau_0(n)}}{1 - e^{-2i\tau_0(n)}} - \frac{1}{1 - e^{-2i\tau_0(n-1)}}\right\}$$

$$= -\left\{1 - \frac{1}{2x}\,\frac{1}{\left[1 - \left(\frac{n - \frac{1}{2}}{x}\right)^2\right]\sqrt{1 - \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{x}\right)^2}}\right\} \sim -1,$$

solange $0 \leq n_1 \leq m_1$ ist,

$$\varphi(n+1) - \varphi(n) = [\cos\tau_0 \cdot (r_1 + r_2)]_n \, e^{2ixf_0(n)} = g(n). \tag{33}$$

Gleiches läßt sich für die Summen

$$\sum_{m_1+1}^{m_2} \cos\tau_0 \cdot e^{2ixf_0}(r_1 + r_2)$$

und

$$\sum_{m_1+1}^{m_2} \cos\tau_0 \, e^{4ixf_0}(|r_1|^2 + |r_2|^2)$$

zeigen.

Schreiben wir endlich noch statt der Summe

$$\frac{1}{4}\sum_{1}^{m_1}(2n+1)(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2)$$

auf Grund eines Eulerschen Theorems

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{1}{4}\int\limits_{1}^{m_1+1}(2n+1)\,dn\,(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2) \\ -\frac{1}{8}\Big\{(2n+1)(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2)\Big\}_1^{m_1+1} + - \\ \text{oder} \\ \frac{x^2}{2}\int\limits_{0}^{\tau_0 = \arccos\frac{m+{}^3/_2}{x}} \cos\tau_0\,(2 + |r_1|^2 + |r_2|^2)\,d\tau_0 - \frac{1}{8}\Big\{\cdots\Big\}_1^{m_1+1}, \end{array}\right. \tag{34}$$

indem wir auch hier in r_1 und r_2 statt

$$\sin\tau_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{x}\right)^2\left(\frac{N_a}{N_i}\right)^2}$$

einfach 1 schreiben, so daß der Integrand eine Funktion von $\sin\tau_0$ allein ist, so folgt unter Einsetzen von

$$m_1 = x - f x^{1/3} - \tfrac{1}{2}$$
$$m_2 = x + f x^{1/3} - \tfrac{1}{2}$$

und mit Verwendung ohne weiteres verständlicher Abkürzungen für die einzelnen Terme von A und D

$$D = \frac{\pi}{k_a^2}(d_1 + d_2 + d_3 + d_4), \tag{35}$$

$$A = \frac{\pi}{k_n^2}(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) \tag{36}$$

$$d_1 = x^2 \Big[s^3 - 2\mu' \left(1 + \frac{1}{\mu'^2 + \mu''^2}\right) s + \frac{2\mu'(\mu'^2 - \mu''^2)}{\mu''(\mu'^2 + \mu''^2)^2} \operatorname{arctg} \frac{s(\mu'^2 + \mu''^2) + \mu'}{\mu''}$$

$$+ 2\mu'^2 \ln(s^2 + 2\mu' s + \mu'^2 + \mu''^2) + 2\mu' \frac{\mu''^2 - \mu'^2}{\mu''} \operatorname{arctg} \frac{s + \mu'}{\mu''}$$

$$\frac{+ 2\mu'^2}{(\mu'^2 + \mu''^2)^2} \ln\left(s^2(\mu'^2 + \mu''^2) + 2\mu' s + 1\right) \Big]_{s=s}^{s=1}$$

$$- x\left(1 - \tfrac{1}{3}s^2\right)\left\{1 - \mu' s \left(\frac{1}{N_1(\mu', \mu'', s)} + \frac{1}{N_2(\mu', \mu'', s)}\right)\right\}.$$

Die dabei benutzten Abkürzungen haben die Bedeutung

$$s = x^{-1/3}\sqrt{2(f - x^{-1/3})},$$

$$\mu' - i\mu'' = \frac{N_i}{N_a} = \frac{\nu(1 - i\varkappa)}{N_a},$$

$$\mu' = \frac{\nu}{N_a}, \qquad \mu'' = \frac{\nu\varkappa}{N_a},$$

$$N_1(\mu', \mu'', s) = (\mu' s + 1)^2 + \mu''^2 s^2,$$

$$N_1(\mu', \mu'', s) = (\mu'' s + 1)^2 + \mu'^2 s^2,$$

$$N_2(\mu', \mu'', s) = (\mu' + s)^2 + \mu''^2,$$

$$N_2(\mu'', \mu', s) = (\mu'' + s)^2 + \mu'^2,$$

$$d_2 = -\frac{x^{4/3}(1 - \frac{1}{3}s^2)}{2\sqrt{2f}}\left\{\cos\left(\tfrac{2}{3}s^3 x\right)\Re_n(r_1 + r_2) - \sin\left(\tfrac{2}{3}s^3 x\right) J_m(r_1 + r_2)\right\},$$

$$\Re e(r_1 + r_2) = -\left\{\frac{1 - s^2(\mu'^2 + \mu''^2)}{N_1(\mu_{\prime}, \mu'', s)} + \frac{(\mu'^2 + \mu''^2) - s^2}{N_2(\mu', \mu'', s)}\right\},$$

$$Jm(r_1 + r_2) = -2\mu'' s\left\{\frac{1}{N_1(\mu', \mu'', s)} - \frac{1}{N_2(\mu', \mu'', s)}\right\}$$

bei gleichem Werte von s wie vorher.

$$d_3 = 2 f x^{4/3}\left\{1 + \frac{3\beta}{2\alpha}\,\frac{\mu'' - \frac{\mu'}{\sqrt{3}}\mathfrak{b}_1}{1 + \frac{\beta}{\alpha}x^{-1/3}(\mu'\sqrt{3} - \mu'') + \frac{\beta^2}{\alpha^2}x^{-2/3}(\mu'^2 + \mu''^2)}\right.$$

$$\left. - \frac{3\beta}{2\alpha}\,\frac{\mu'' + \frac{\mu'}{\sqrt{3}}\mathfrak{b}_1}{(\mu'^2 + \mu''^2) + \frac{\beta}{\alpha}x^{-1/3}\mu'' + \frac{\beta^2}{\alpha^2}x^{-2/3}(1 + \mu'\sqrt{3})}\right\},$$

mit
$$\mathfrak{v}_1 = +1$$

$$d_4 = \frac{2x^{4/3}}{\sqrt{2(f + x^{-1/3})}}(1 + \tfrac{1}{3}s^2)e^{-4/3 s^2 x}(|r_1|^2 + |r_2|^2),$$

mit $$|r_1|^2 + |r_2|^2 = 2 - 4\mu'' s\left\{\frac{1}{N_1(\mu'', \mu', s)} - \frac{1}{N_2(\mu'', \mu' s)}\right\}$$

und
$$s = x^{-1/3}\sqrt{2(f + x^{-1/3})}.$$

$$a_1 = x^2(1 - 2fx^{-2/3} + x^{-1} + f^2 x^{-4/3} \ldots),$$
$$a_2 = d_2,$$
a_3 wie d_3, nur statt $\mathfrak{v}_1 = +1$ $\mathfrak{v}_2 = -1$ zu setzen
$$a_4 = -\frac{2x^{4/3}}{\sqrt{2(f + x^{-1/3}}}(1 + \tfrac{1}{2}s^2)e^{-4/3 s^2 x}\, Jm(r_1 + r_2),$$

mit
$$J_m(r_1 + r_2) = -2\mu' s\left\{\frac{1}{N_1(\mu'', \mu', s)} - \frac{1}{N_2(\mu'', \mu', s)}\right\}$$

und
$$s = x^{-1/3}\sqrt{2(f + x^{-1/3})}.$$

Es ist noch folgende Bemerkung zu obigen Formeln zu machen. Sowohl das Integral (35) wie die Summe in (35) haben als Grenzindex nicht m_1, sondern $m_1 + 1$. Wir haben also in vorstehendem dadurch einen kleinen Fehler begangen, daß wir innerhalb des Integrals bzw. der Summe zwischen m_1 und $m_1 + 1$ nicht die Übergangsentwicklung, sondern die der ersten Summen von 1 bis m_1 angewandt haben. Das zeigt sich an einem verschwindenden imaginären Bestandteil von d, d_3 und a_3, der ganz herausfällt, sobald $x^{1/3} \gtrsim f$, $x \gtrsim 8$ ist.

III. Die Diskussion der Lösungen.

§ 1. Die vollkommen reflektierende Kugel. Kolloidale Lösungen solcher Teilchen.

Wir hatten im letzten Paragraphen des vorigen Kapitels als Strahlungsformel für diesen Fall erhalten

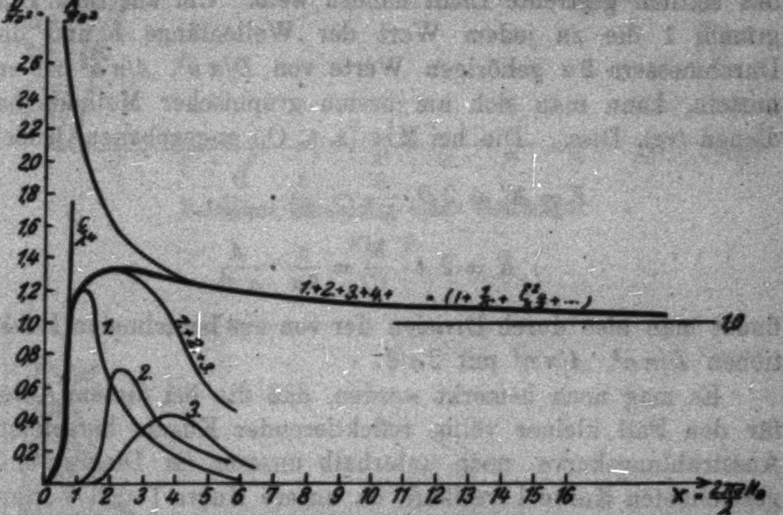
$$D = A = \pi a^2\left(1 + \frac{1}{x} + f^2 \cdot \frac{1}{x^{4/3}}\right) + -$$

$$x = \frac{2\pi n N_a}{\lambda} \qquad f = 0{,}478\ldots$$

Eine Dispersionsabhängigkeit ist wegen der fast völligen Unabhängigkeit des Brechungsindex N_a des Wassers im optischen Wellenlängengebiet praktisch nicht vorhanden. Die natürliche Darstellung der Strahlungsformel gibt sich dadurch von selbst als

$$\frac{D}{\pi a^2} = \frac{A}{\pi a^2} = F(x),$$

d. h. die bezogene Strahlung ist im Falle völliger Reflexion eine Funktion der einzigen unabhängigen x; es kommt, abgesehen von dem Faktor N_a nur auf das geometrische Verhältnis von Kugelradius zu Wellenlänge an. Ich habe, um diese Verhältnisse deutlich zum Ausdruck zu bringen, in Fig. 1 als Ordinate die Größe $D/\pi a^2$ als Abszisse x aufgetragen. Es entspricht die Kurve 1. + 2. + 3. der Summe der drei ersten elektrischen + magnetischen Schwingungen (vgl. Mie). Unsere Darstellung kann aufgefaßt werden als die Summe der unendlich vielen Schwingungen, die sich unterhalb von $x = 4$ gut an die durch exakte Summation gebildete Kurve anschließt. Die Kurven 1., 2., 3. sind aus Werten von ψ_n, χ_n, ψ_n', χ_n' ge-



Bezogene Absorption u. Strahlung einer vollkommen reflektierenden Kugel.

Fig. 1.

bildet, die den Darstellungen von **Debye**[1]) entnommen sind. Die stark ausgezogene Kurve zeigt schließlich den wahrscheinlichen Verlauf der Strahlungsfunktion über das ganze Gebiet der veränderlichen x.

Während also für kleine Kugelradien das **Rayleigh**sche λ^{-4}-Gesetz gilt und die Kügelchen seitlich blauviolettes Licht ausstrahlen, verschiebt sich bei wachsendem Kugelradius die ausgestrahlte Farbe mehr nach der langwelligen Seite des Spektrums, während gleichzeitig der Effekt der einzelnen Farbe ein immer schwächerer wird. Für sehr grobe Teilchen wird das seitlich gestreute Licht nahezu weiß. Um aus dem Diagramm 1 die zu jedem Wert der Wellenlänge λ und des Durchmessers $2a$ gehörigen Werte von $D/\pi a^2$, $A/\pi a^2$ zu ermitteln, kann man sich am besten graphischer Methode bedienen (vgl. Diss.). Die bei **Mie** (a. a. O.) angegebenen Größen

$$F = K' = 2D \cdot \frac{N}{C} = \frac{3}{2a} \cdot \frac{D}{\pi a^2},$$

$$K = 2A \cdot \frac{N}{C} = \frac{3}{2a} \cdot \frac{A}{\pi a^2}$$

findet man also durch Division der von uns berechneten Funktionen $D/\pi a^2$, $A/\pi a^2$ mit $2a/3$.

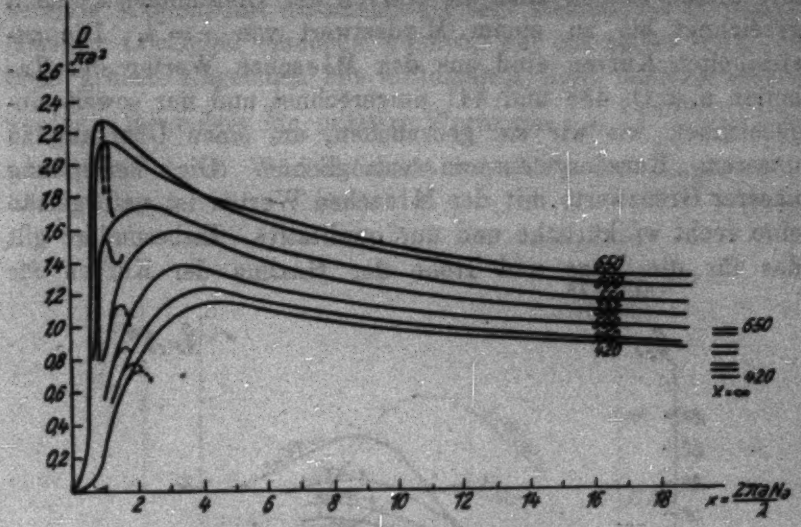
Es mag noch bemerkt werden, daß die bei diesem Autor für den Fall kleiner völlig reflektierender Kugeln berechnete Ausstrahlungskurve noch unterhalb unserer im Diagramm 1 gezeichneten Kurve 1 verläuft, da unsere Kurve 1 den Verlauf von $\frac{1}{x^2} \cdot 3 \cdot (|A_1{}^1|^2 + |A_1{}^2|^2)$ darstellt, während **Mie** sich für sehr kleine Kugeln mit $\frac{1}{x^2} \cdot 3 \cdot |A_1{}^1|^2$, also der ersten elektrischen Schwingung begnügt.

§ 2. Goldkugeln. Kolloidale Goldlösungen.

Berechnet man die Funktionen D und A in den letzten Gleichungen des vorigen Kapitels für Gold, so ergeben sich die Zahlenwerte für $D/\pi a^2$ und $A/\pi a^2$ der auf den Kugelquerschnitt bezogenen Ausstrahlung und Absorption, die ich in den Tafeln I und II der Dissertation zusammengestellt habe.

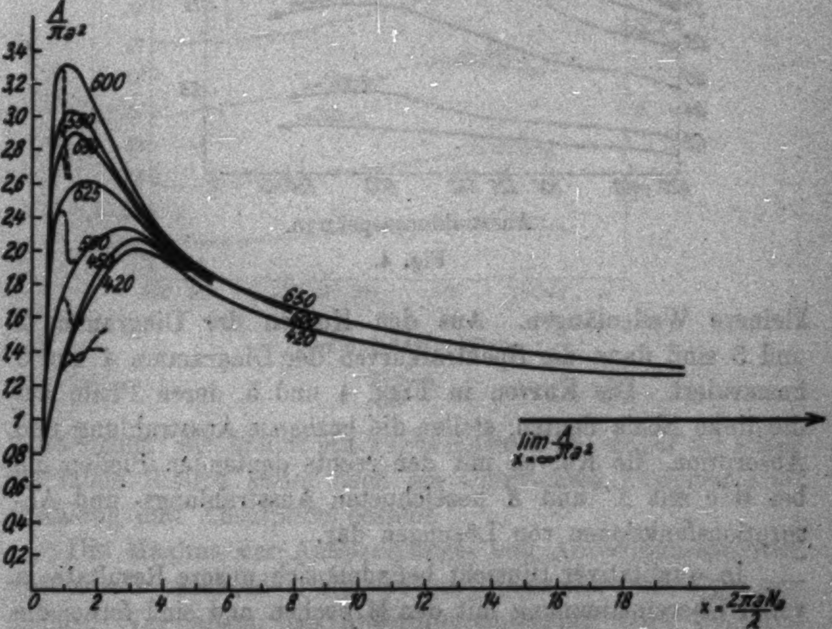
---

1) P. **Debye**, Ann. d. Phys. **30**. S. 106. 1909.



Bezogene Strahlung einer Goldkugel.

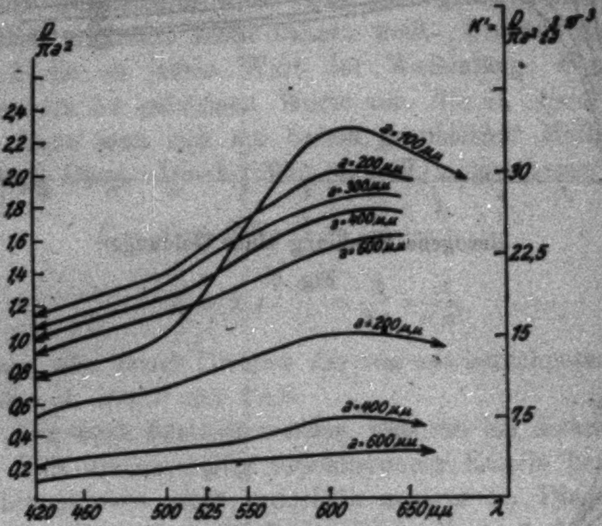
Fig. 2.



Bezogene Absorption einer Goldkugel.

Fig. 3.

Mit diesen Zahlen sind die Kurven der Diagramme 2 und 3 gezeichnet bis zu einem Mindestwert von $x = 4$. Die gestrichelten Kurven sind aus den **Mieschen** Werten der Tabellen a. a. O. 438 und 441 umgerechnet und nur soweit eingezeichnet, wie wir sie gebrauchen, um einen Übergang zu unserem Kurvensystem zu ermöglichen. Die Verbindung unserer Grenzwerte mit den **Mieschen** Werten ist naturgemäß eine recht willkürliche und nur qualitative. Insbesondere gilt das für die Lage und Höhe der Maxima der Kurven für

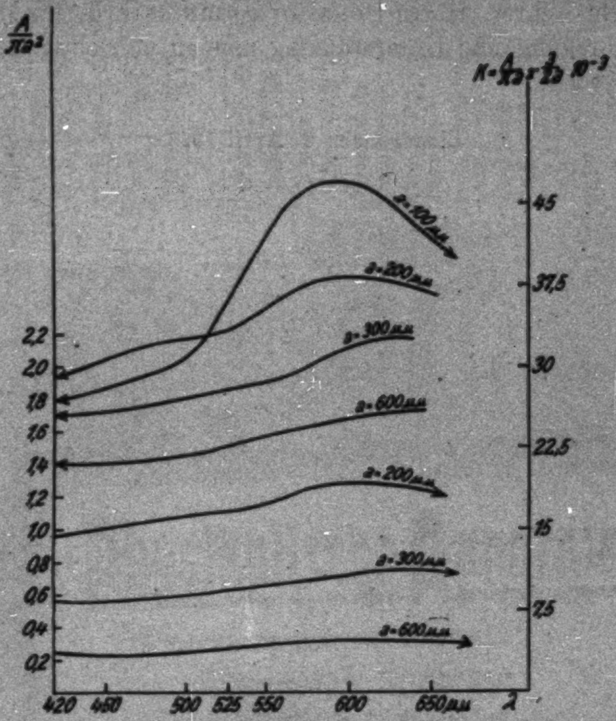


Ausstrahlungsspektren.

Fig. 4.

kleinere Wellenlängen. Aus den Kurven der Diagramme 2 und 3 sind dann die Spektralkurven der Diagramme 4 und 5 konstruiert. Die Kurven in Figg. 4 und 5, deren Pfeile auf die linke Skala deuten, stellen die bezogene Ausstrahlung und Absorption, die Kurven mit den rechts deutenden Pfeilen die bei **Mie** mit K' und K bezeichneten Ausstrahlungs- und Absorptionsfunktionen von Lösungen dar.

In qualitativer Hinsicht befinden sich unsere Resultate in voller Übereinstimmung mit den **Mieschen** und sind ferner die stetigen Fortsetzungen in das Gebiet gröberer Teilchen. Ein Vergleich der Diagramme 1, 2 und 3 zeigt, daß völlig reflektierende Kugeln, mit Ausnahme der sehr kleinen, nie die starkfarbigen Lösungen erzeugen können, wie sie selbst noch bei recht groben Kügelchen mit kolloidalem Gold hervorgebracht werden. Besonders für mittlere Werte von $x = \frac{2\pi a N_a}{\lambda}$ ist die Absorption durch Wärmeverluste innerhalb der Kugel sehr



Absorptionsspektren.

Fig. 5.

beträchtlich; sie nimmt mit wachsendem x ab, wobei vor allem für lange Wellen kaum noch ein Unterschied zwischen Ausstrahlung und Absorption besteht.

Die Maxima der Ausstrahlungs- und Absorptionsspektren werden mit wachsendem Kugelradius (Diagramm 4 und 5) immer flacher. Vor allem das Absorptionsspektrum zeigt deutlich, wie die Lösungsfarbe in der Durchsicht vom grünblau zum grün zum allmählichen Erblassen kommt. Die Ausstrahlungsspektren zeigen bereits bei verhältnismäßig feinen Suspensionen die charakteristische Goldfarbe gelb, die dann bei gröberen Teilchen, nach rotgelb gehend, weniger intensiv leuchtet. Bei ganz groben Teilchen ist allein die rotgelbe Eigenfarbe des Goldes ausschlaggebend.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrtem Lehrer, Herrn Professor Sommerfeld, für die vielfache Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 2. April 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.